

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Deshidrogenación catalítica de etilenglicol con óxido de zinc  
: cinética de la reacción química y transferencias de materia  
y calor**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Félix García-Ochoa Soria**

DIRECTOR:

**Luis Gutiérrez Jodra**

**Madrid, 2015**

~~1~~ HIDROGENACION CATALITICA DE ETILENGLICOL CON OXIDO DE ZINC:

ACCION QUIMICA Y TRANSFERENCIAS DE MATERIA Y CALOR

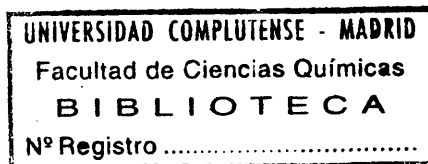
MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Química Industrial

presenta

FELIX GARCIA-OCHOA SORIA

Madrid, 1977



El presente trabajo de investigación ha sido realizado en los laboratorios de la Cátedra de Fisicoquímica de los Procesos Industriales, bajo la dirección del titular de la misma Profesor Dr. D. Luis Gutiérrez Jodra, a quien agradezco profundamente los consejos y enseñanzas que me ha proporcionado.

Así mismo, deseo hacer constar mi gratitud al Dr. D. Arturo Romero Salvador, Profesor Adjunto de la Cátedra y compañero, por su inestimable ayuda y constante apoyo.

Aprovecho también para agradecer a todos mis compañeros y amigos las sugerencias y adhesión que me han proporcionado.

Igualmente, quiero expresar mi reconocimiento a los Organismos Oficiales del Ministerio de Educación y Ciencia y del Plan de Desarrollo por la ayuda económica recibida para la ejecución del trabajo.

Madrid, agosto de 1977.

# INDICE

	<u>Pág.</u>
1.- INTRODUCCION .....	1
1.1.- <u>DESHIDROGENACION DE ALCOHOLES</u> .....	2
1.1.1.- <u>DESHIDROGENACION DEL ETILENGLI-</u> <u>COL</u> .....	3
1.2.- <u>PARAMETROS DE DISEÑO DE REACTORES DE</u> <u>LECHO FIJO</u> .....	9
1.3.- <u>OBJETO DEL TRABAJO</u> .....	11
2.- EQUIPO EXPERIMENTAL .....	13
2.1.- <u>INSTALACION PARA LOS EXPERIMENTOS CI-</u> <u>NETICOS</u> .....	14
2.1.1.- <u>SISTEMAS DE ALIMENTACION</u> .....	14
2.1.2.- <u>PRECALENTADORES Y VAPORIZADOR</u> ..	16
2.1.3.- <u>REACTOR</u> .....	16
2.1.4.- <u>SISTEMAS DE CONDENSACION Y RECO-</u> <u>GIDA DE PRODUCTOS</u> .....	20
2.1.5.- <u>SISTEMAS DE CALEFACCION</u> .....	20
2.2.- <u>INSTALACION PARA LA MEDIDA DE LA CON-</u> <u>DUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA</u> .....	24

	<u>Pág.</u>
3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	26
3.1.- <u>METODOS DE ANALISIS</u> .....	27
3.1.1.- CARACTERIZACION DE COMPUESTOS ..	27
3.1.2.- METODO DE ANALISIS UTILIZADO ...	47
3.1.2.1.- <u>Técnica cuantitativa</u> ...	48
3.2.- <u>CATALIZADOR Y MATERIALES EMPLEADOS</u> ...	52
3.2.1.- CATALIZADOR .....	52
3.2.1.1.- <u>Propiedades del catali- zador</u> .....	52
3.2.2.- MATERIALES EMPLEADOS .....	53
3.3.- <u>MEDIDA Y CONTROL DE TEMPERATURAS</u> .....	56
3.4.- <u>DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO</u> .....	62
3.4.1.- EXPERIMENTO CINETICO .....	62
3.4.2.- EXPERIMENTO DE MEDIDA DE LA CON- DUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA ....	65
4.- ESTUDIO CINETICO .....	67
4.1.- <u>ESTUDIO DE LAS ETAPAS FISICAS</u> .....	68
4.2.- <u>ESTUDIO DE LAS ETAPAS QUIMICAS</u> .....	70
4.2.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	70

	<u>Pág.</u>
4.2.2.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	74
5.- ESTUDIO TERMICO DEL LECHO .....	102
5.1.- <u>CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA DE LE- CHO</u> .....	104
5.1.1.- MEDIDA EXPERIMENTAL DE $K_e$ .....	108
5.1.1.1.- <u>Resultados experimenta- les</u> .....	108
5.1.1.2.- <u>Interpretación de los resultados experimenta- les</u> .....	112
5.1.2.- ESTIMACION TEORICA DE $K_e$ .....	114
5.1.2.1.- <u>Método de contribuciones por mecanismos</u> .....	114
5.1.2.2.- <u>Método de adición a la conductividad estancada</u> .....	121
5.1.3.- COMPARACION ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y LOS ESTIMADOS .	126
5.2.- <u>CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA DE PARTICULA</u> .....	126
5.2.1.- MEDIDA EXPERIMENTAL DE $K_{es}$ .....	129
5.2.2.- ESTIMACION TEORICA DE $K_{es}$ .....	130

	<u>Pág.</u>
5.2.3.- COMPARACION ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y LOS PROPORCIONADOS POR LOS METODOS ESTIMATIVOS	134
6.- ESTUDIO DE LOS EFECTOS DIFUSIONALES EN LA CAPA LIMITE FLUIDO-PARTICULA Y EN LOS POROS DE LA PARTICULA .....	135
6.1.- <u>DIFUSION EXTERNA</u> .....	136
6.1.1.- ESTIMACION DE LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE .....	139
6.1.2.- METODO DE CALCULO .....	142
6.1.2.1.- <u>Programa de cálculo</u> ....	142
6.1.2.2.- <u>Datos de entrada al programa</u> .....	144
6.1.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	149
6.1.4.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	153
6.2.- <u>DIFUSION INTERNA</u> .....	157
6.2.1.- CALCULO DE LOS PERFILES DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA .....	169
6.2.1.1.- <u>Métodos de resolución propuestos</u> .....	171
6.2.1.2.- <u>Método de resolución adoptado</u> .....	179

	<u>Pág.</u>
6.2.1.2.1.- Programa de cálculo .....	182
6.2.1.2.2.- Datos de entrada al programa .....	182
6.2.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	185
6.2.3.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	189
7.- RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	192
7.1.- <u>RESUMEN</u> .....	193
7.2.- <u>CONCLUSIONES</u> .....	196
8.- NOMENCLATURA .....	202
9.- BIBLIOGRAFIA .....	212
APENDICE A.- PROGRAMA DE CALCULO PARA LA ESTIMACION DE $K_e$ .....	230
APENDICE B.- ESTIMACION DE PROPIEDADES Y PARAMETROS .....	232
B.1.- ESTIMACION DE LAS PROPIEDADES CRITICAS .....	233
B.2.- CALCULO DE LA VISCOSIDAD DE LA MEZCLA .....	240



	<u>Pág.</u>
B.3.- CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION .....	244
B.4.- CALCULO DEL CALOR ESPECIFICO DE LA MEZCLA Y DE LOS CALORES DE REACCION .....	249
B.5.- CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA DE LA MEZCLA .....	250
B.6.- ESTIMACION DE $J_D$ Y $J_H$ .....	260
B.7.- CALCULO DE $A_m$ .....	261
B.8.- CALCULO DEL RECORRIDO LIBRE MEDIO .....	262
B.9.- ESTIMACION DEL FACTOR DE TORTUOSIDAD .....	262
APENDICE C.- PROGRAMA DE CALCULO DE DIFUSION EXTERNA .....	265
APENDICE D.- PROGRAMA DE CALCULO DE DIFUSION INTERNA .....	270

## 1. INTRODUCCION

## 1.- INTRODUCCION

### 1.1.- DESHIDROGENACION DE ALCOHOLES

Las reacciones de deshidrogenación de alcoholes para obtener el correspondiente aldehído, si el alcohol es primario, o la cetona, si el alcohol es secundario, han merecido una gran atención en el desarrollo de la industria química desde principios de siglo.

En la actualidad, existen muchos procesos industriales que llevan a cabo este tipo de reacciones (n-butanol --> butiraldehído, isopropanol --> acetona, ciclohexanol --> ciclohexanona).

Este interés se ha debido, en gran medida, al elevado número de aplicaciones que, a su vez, presentan los compuestos con grupo carbonílico en su molécula, así como los escasos subproductos, con la consiguiente pureza de productos, que rinden una parte importante de estas reacciones de deshidrogenación, cuestión que, a menudo, hace rentable el proceso a pesar del normalmente elevado coste de la materia prima.

Las investigaciones realizadas sobre estas reacciones han sido muy abundantes, habiendo sido propuestos un gran número de catalizadores para llevarlas a cabo; las condiciones de operación, sin embargo, se encuentran en un estrecho margen: ya que normalmente estas reacciones suelen llevarse a cabo a presión atmosférica, el límite inferior en la tempera

tura de operación viene determinado por el punto de ebullición del alcohol, mientras que el límite superior oscila entre 200 y 400 °C, para evitar que las reacciones secundarias tomen importancia, con la consiguiente formación de subproductos y/o desactivación del catalizador.

Dentro de la línea de investigación de la Cátedra, donde se ha llevado a cabo el presente estudio, se han realizado diversos trabajos sobre este tema. En consecuencia, y siguiendo un programa preestablecido, se ha procedido al estudio de la reacción de deshidrogenación de un alcohol con doble función hidroxílica, concretamente el etilenglicol, el más sencillo e importante de los glicoles<sup>1</sup>.

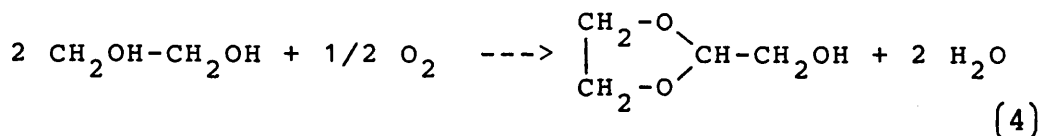
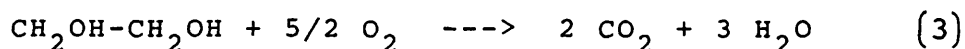
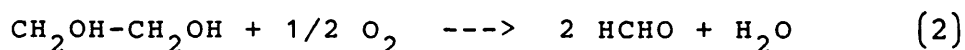
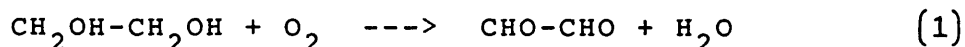
El catalizador elegido para la experimentación fue óxido de zinc, de amplio uso industrial en este tipo de reacciones (ciclohexanol --> ciclohexanona), así como anteriormente utilizado y estudiado en la Cátedra de Fisicoquímica de los Procesos Industriales.

#### 1.1.1.- DESHIDROGENACION DEL ETILENGLICOL

La reacción de deshidrogenación del etilenglicol ha sido muy poco estudiada; de hecho, no se ha encontrado ninguna referencia de un trabajo sobre este tema, a excepción, y posiblemente debido a él, del fallido intento, de la empresa Carbide and Carbon Corp. en 1936<sup>2</sup>, de obtener glioxal a partir de la des

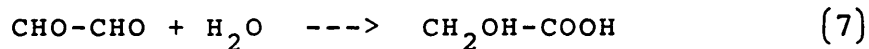
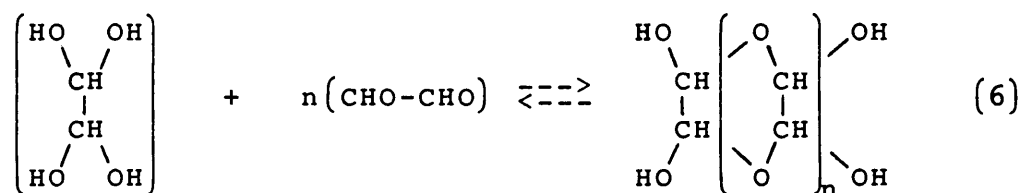
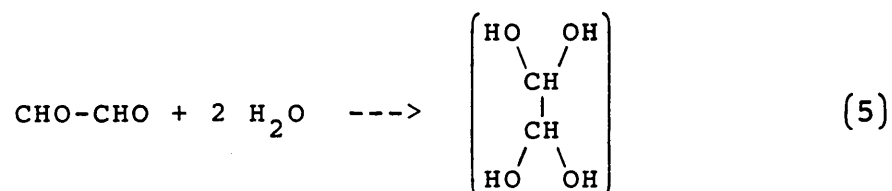
hidrogenación de etilenglicol, sin citar el catalizador o los catalizadores ensayados, obteniendo, por el contrario, hidroximetildioxalano en un alto porcentaje, con muy bajo rendimiento en el producto deseado, glioxal, que por entonces se encontraba en plena expansión en su utilización; utilización que ha ido aumentando hasta llegar a convertirse en un producto con gran número de aplicaciones.

Esa misma empresa, algunos años más tarde, logró establecer un método de preparación de glioxal<sup>3</sup> a escala industrial, consistente en la oxidación de etilenglicol con aire en fase gaseosa catalizada por óxido de cobre y con la adición de inhibidores, compuestos halogenados, para controlar el grado de oxidación. Las reacciones que tienen lugar en el proceso son las siguientes:



Las reacciones (2) y (3) eran suprimidas por la acción de un derivado halogenado (inhibidor), y la reacción (4), en las condiciones de operación, no se producía en una gran extensión.

Posteriormente, el glioxal se hidrata, según las siguientes ecuaciones:



Las reacciones (5) y (6) se producen muy rápidamente, dando lugar a una solución de polímeros de glioxal hidratados, dependiendo el valor de  $n$  de la concentración de glioxal en la solución. La reacción (7) es mucho más lenta y la cantidad producida de ácido glicólico, acompañado a veces de ácido fórmico, cae dentro de las especificaciones del glioxal comercial.

Más recientemente se han desarrollado diversos métodos de preparación de glioxal, tanto basados en el mismo proceso, utilizando diferentes catalizadores

res, como partiendo de otras materias primas. A continuación se describen los principales métodos de ambas tendencias.

a) Oxidación de acetaldehído con ácido nítrico:

- Con catalizador de un compuesto de cobre<sup>4</sup>.
- Con ácido fórmico o acético, para evitar que la oxidación progrese hasta compuestos carboxílicos<sup>5,6</sup>.
- Sin catalizador<sup>7</sup>.
- Con  $\text{NO}_2\text{H}$ , para controlar el grado de oxidación<sup>8</sup>.

b) Oxidación de etileno:

- Con ácido nítrico y catalizadores de sales de litio y paladio<sup>9</sup>.
- Con óxido de selenio y agua<sup>10</sup>.
- Con aire y catalizador de  $\text{SeO}_2\text{-SiO}_2$ <sup>11</sup>.

c) Ozonólisis del benceno con ácidos carboxílicos como catalizadores<sup>12</sup>.

d) Reacción entre  $\text{ClCH}_2\text{-CHO}$  y  $\text{Me}_2\text{SO}$  (o  $\text{Et}_2\text{SO}$ ) con óxidos o sales de alquil de metales térricos<sup>13</sup>.

e) Oxidación de etilenglicol en fase gaseosa:

- Con catalizadores de cobre y cobre-plata promovidos con fósforo<sup>14</sup>.

- Con catalizador de cobre promovido con estaño, arsénico, antimonio o bismuto<sup>15</sup>.
- Con catalizador de CuO en piedra pómez<sup>16</sup>.

Ultimamente se están realizando oxidaciones de etilenglicol en fase líquida con catalizadores metálicos, y aunque los investigadores, en ocasiones, no citan los productos de reacción<sup>17,18,19</sup>, parece que se obtienen mayoritariamente compuestos carboxílicos<sup>20</sup>.

El otro compuesto capaz de ser obtenido por deshidrogenación de etilenglicol es el glicolaldehído o hidroxiacetaldehído.

Este compuesto, de gran interés bioquímico, puede ser considerado como el más sencillo de los azúcares, aunque no presenta una gran analogía con ellos, siendo más bien una excepción en sus propiedades. Es un producto que, en principio, resulta muy atractivo por reunir en una molécula tan pequeña, dos funciones tan reactivas como la hidroxílica y la carbonílica; sin embargo, en la actualidad sólo es preparado en pequeñas cantidades, debido a la dificultad con que ésta se realiza y al consiguiente elevado precio que toma el producto.

El glicolaldehído se ha preparado habitualmente por radiolisis y de soluciones diluidas (de  $10^{-3}$  a  $5 \times 10^{-2}$  M) de etilenglicol en agua, en diferentes condiciones y con distintos aditivos. Suelen acompañarle como subproductos acetaldehído y formaldehído



en cantidades variables, y agua oxigenada en aquellos casos en que la radiolisis se realiza con soluciones que tienen disuelto oxígeno (aireadas).

Así, soluciones diluidas aireadas de etilenglicol en agua han sido sometidas a radiación y por una serie de investigadores<sup>21-24</sup> obteniendo glicolaldehído como producto principal y cantidades variables de formaldehído y agua oxigenada como subproductos.

Otros autores<sup>25</sup> han radiado soluciones acuosas de etilenglicol conteniendo pequeñas cantidades ( $2,5 \times 10^{-2}$  M) de óxido de nitrógeno, obteniendo una mezcla de glicolaldehído y acetaldehído.

La radiolisis de soluciones desaireadas<sup>22,23,26,27</sup> elimina la formación de agua oxigenada, aunque, a veces, produce más subproductos (formaldehído, acetaldehído, succinaldehído).

Algunos autores<sup>23,24</sup> han probado a añadir a las disoluciones sales ferrosas, aumentando el rendimiento en glicolaldehído y formaldehído.

También se ha detectado glicolaldehído, entre otros muchos compuestos hidroxicarbonílicos y carbonílicos, en la radiolisis y de soluciones acuosas de almidón<sup>28</sup>.

Algunos investigadores han desarrollado otros métodos de preparación de glicolaldehído, entre los que cabe citar la reacción de acetaldehído con compuestos de talio ( $Tl(OH)_3$ ) en disolución acuosa en me

dio ácido<sup>29</sup>; así como la reacción de formaldehído con monóxido de carbono e hidrógeno a una presión de 220 Kg/cm<sup>2</sup> y 110 °C de temperatura<sup>30</sup>.

## 1.2.- PARAMETROS DE DISEÑO DE REACTORES DE LECHO FI-

### JO

El diseño de reactores de lecho fijo precisa del conocimiento de los fenómenos físicos, químicos y fisicoquímicos que van a tener lugar en su interior.

En la mayoría de los procesos industriales el producto que se trata de obtener va acompañado de una serie de subproductos, debiéndose realizar un detallado estudio de las reacciones que toman lugar, y, naturalmente, la determinación de las ecuaciones cinéticas que rigen el proceso, y que en la actualidad se topa con la necesidad de realizarla experimentalmente.

Junto con las ecuaciones cinéticas es necesario conocer la influencia de una serie de variables, relacionadas entre sí por un modelo de diseño. Los modelos empleados para el diseño de reactores pueden ir desde algunos relativamente sencillos a otros de mayor complejidad, y que por lo tanto, describen más adecuadamente la realidad, si bien necesitan un número mayor de parámetros.

Las variables, junto con los parámetros, necesarios para el diseño de un reactor de lecho fijo,

según un modelo heterogéneo general, se muestran en la tabla 1. Hay que tener en cuenta que si bien éste es uno de los modelos más completos empleados en la práctica, teóricamente puede complicarse mucho más, pues algunos de los parámetros ( $K_e, D$ ) son tensores, capaces, por lo tanto, de ser divididos en nueve componentes (en lugar de uno o dos en que se han especificado en este modelo).

TABLA 1.- Variables, y parámetros que las describen, necesarias para el diseño de un reactor de lecho fijo, según el modelo heterogéneo general.

Variable	Coefficiente de transporte
Distribución de temperatura en el lecho	$K_e$
Transferencia de materia en el lecho	$D_L$ y $D_R$
Difusión externa	$h$ y $K_G$
Difusión interna	$K_{es}$ y $D_{ef}$

Para muchos de estos parámetros se han desarrollado métodos estimativos. A pesar de ello, suele ser mucho más frecuente disponer de buenos datos cinéticos que de valores estimados fiables de los coeficientes de transporte; unido este error de las técnicas estimativas actuales con la incertidumbre en la variación de estos valores al pasar del reactor de la

boratorio al reactor industrial, es por lo que se suele adoptar el cambio de escala. Este cambio de escala no suele practicarse según el método que podría calificarse de "analítico", es decir, a partir de los datos de laboratorio extrapolar a escala industrial basándose en las leyes de semejanza, sino pasando a través de diferentes etapas, esto es, laboratorio, planta piloto, escala semiindustrial e industrial, lo que evidentemente requiere un gran esfuerzo en la obtención y análisis de datos experimentales adecuados. Sin embargo, no hay que olvidar que parece claro que al ir aumentando la escala los fenómenos físicos toman una mayor importancia<sup>31</sup>, por lo que los estudios sobre los citados coeficientes de transporte han sido, y esta tendencia sigue un camino ascendente, objeto de numerosos trabajos de investigación. Aunque cabe destacar que muy pocos de estos trabajos han proporcionado una comparación entre los valores estimados y los calculados experimentalmente.

Dentro de la línea de investigación de la Cátedra se encuentra, así mismo, el estudio de estos coeficientes de transporte, a menudo tan necesarios en el diseño de reactores de lecho fijo.

### 1.3.- OBJETO DEL TRABAJO

El objeto del presente trabajo ha sido, en primer lugar, estudiar la deshidrogenación del etilenglicol catalizada por el óxido de zinc, determinando

los productos de reacción que se obtenían, y el establecimiento de un modelo cinético que describe el sistema en un rango apropiado de variables, para, posteriormente, proceder al estudio térmico y difusional de un lecho fijo, determinando experimental y estimativamente diversos coeficientes de transporte para el sistema en estudio.

## 2. EQUIPO EXPERIMENTAL

## 2.- EQUIPO EXPERIMENTAL

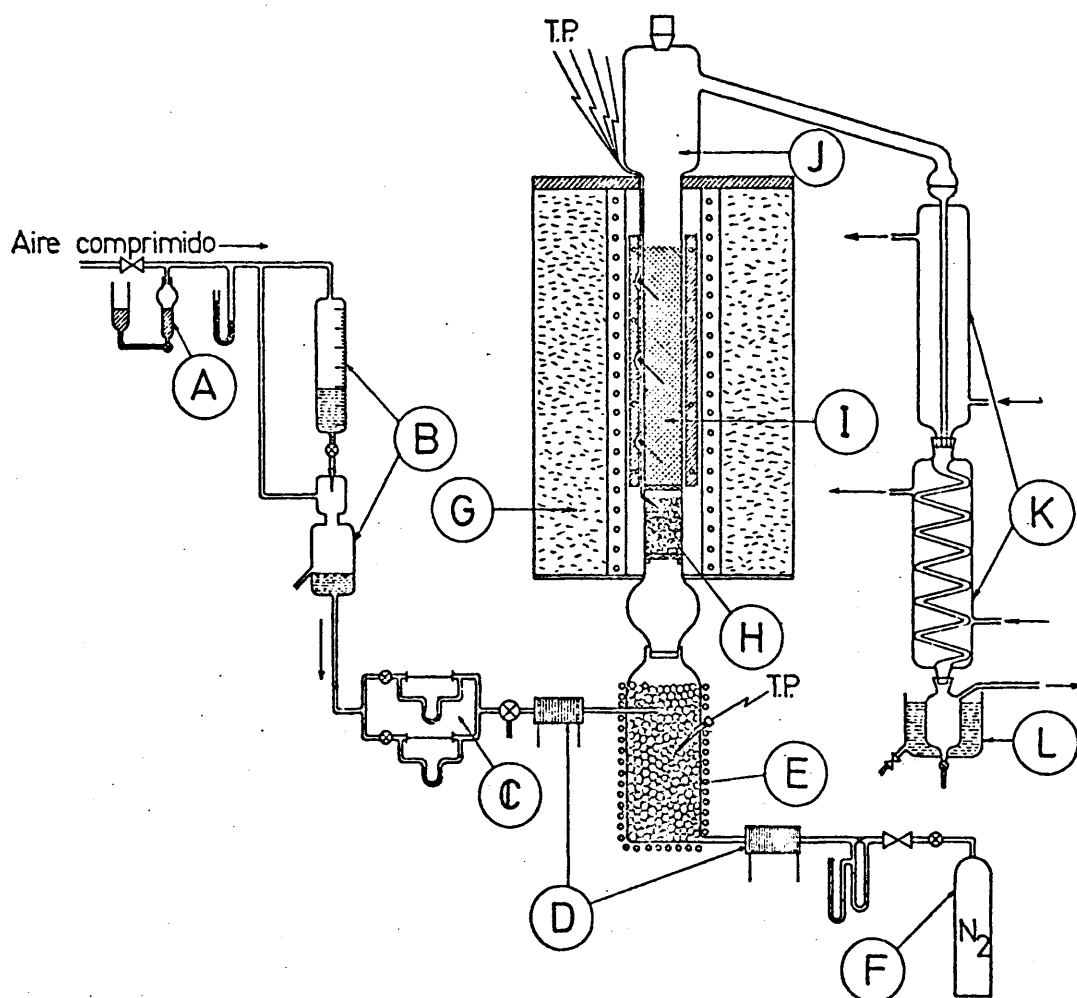
### 2.1.- INSTALACION PARA LOS EXPERIMENTOS CINETICOS

La instalación montada para hacer reaccionar al etilenglicol sobre óxido de zinc se esquematiza en la figura 1. En ella se destacan las partes fundamentales que se describen a continuación.

#### 2.1.1.- SISTEMAS DE ALIMENTACION

El etilenglicol se alimenta mediante un sistema que permite mantener el caudal prefijado constante durante el tiempo de operación de cada experimento. Consiste en un depósito y un recipiente, B, en el que se mantiene constante el nivel de líquido. De ahí pasa el alcohol por un sistema de capilares medidores, C, conectados a tubos en U. Los capilares utilizados fueron cambiados en las distintas series de experimentos realizados, debido al amplio intervalo de caudales de etilenglicol requerido. El caudal necesario en cada experimento se mantiene invariable mediante llaves de aguja situadas a la salida de cada capilar y con un sistema de sobrepresión constante, A, ejercida por aire comprimido sobre el alcohol, y que a su vez se regula mediante un borboteador de mercurio.

El caudal de nitrógeno alimentado en cada experimento se controla por un sistema de válvulas de aguja, orificios medidores y tubos en U (F). Los oriu



A - Borboteador de mercurio  
 B - Sistema de alimentación  
 continua de etilenglicol  
 C - Capilares medidores del  
 caudal de alcohol  
 D - Precalentadores  
 E - Vaporizador  
 F - Depósito y sistema de  
 alimentación de nitrógeno

G - Horno  
 H - Precalentador del reactor  
 I - Lecho catalítico  
 J - Cabeza del reactor  
 K - Sistema de refrigeración  
 de los productos gaseosos  
 L - Recipiente de recogida  
 de los productos

FIG. 1.- ESQUEMA DE LA INSTALACION PARA LOS EXPERIMENTOS CINETICOS



ficios se calibraron previamente con aire en condiciones ambientales, obteniéndose las rectas de calibrado por representación de  $\log q_0 \sqrt{P_0 M/T}$  vs.  $\log \Delta h_0$ .

### 2.1.2.- PRECALENTADORES Y VAPORIZADOR

Para conseguir la vaporización del etilenglicol, antes de su alimentación al reactor, se dispone en la instalación (fig. 1-E) un vaporizador (fig. 2) consistente en un tubo de vidrio de 30 cm de longitud y 45 mm de diámetro interno, relleno de anillos Raschig y pequeñas esferas de vidrio para aumentar el contacto. Como sistema de calefacción se emplea una manta eléctrica arrollada al recipiente y se regula por un potenciómetro. El etilenglicol líquido se alimenta al evaporador por una tubuladura lateral en la parte superior que llega hasta el centro del tubo. El nitrógeno se introduce por la parte inferior. Las dos corrientes se calientan previamente por unos precalentadores (fig. 1-D) constituidos por tubos de vidrio, de 9 mm de diámetro y 15 cm de longitud, rodeados por una pequeña manta eléctrica.

El vaporizador se mantenía a una temperatura aproximada de 180 °C durante los experimentos, y los precalentadores a unos 80 °C.

### 2.1.3.- REACTOR

El reactor (fig. 1-H, I, J) consiste en un

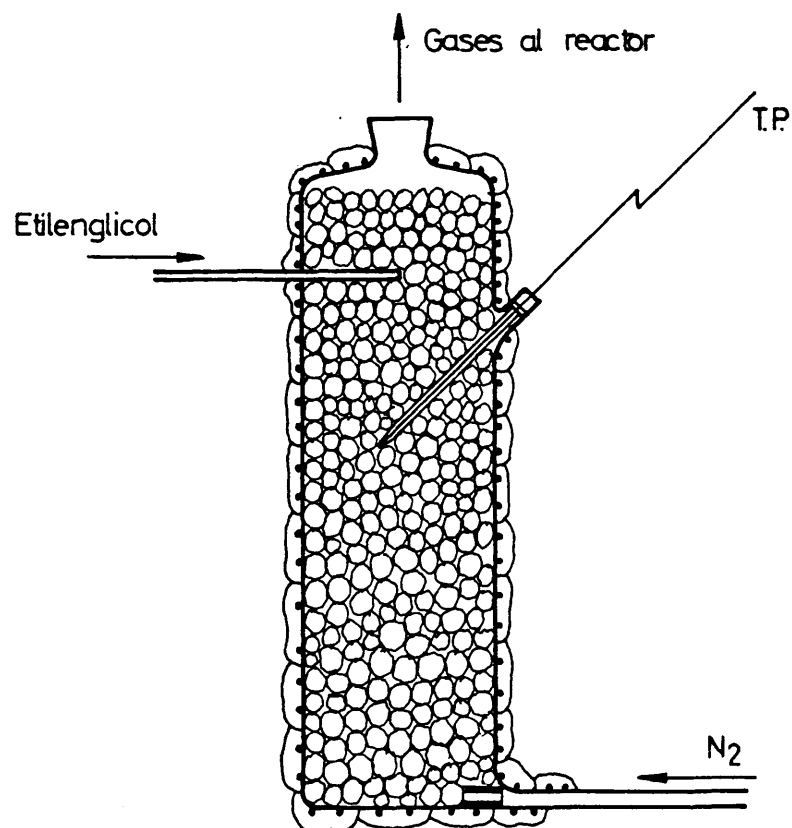
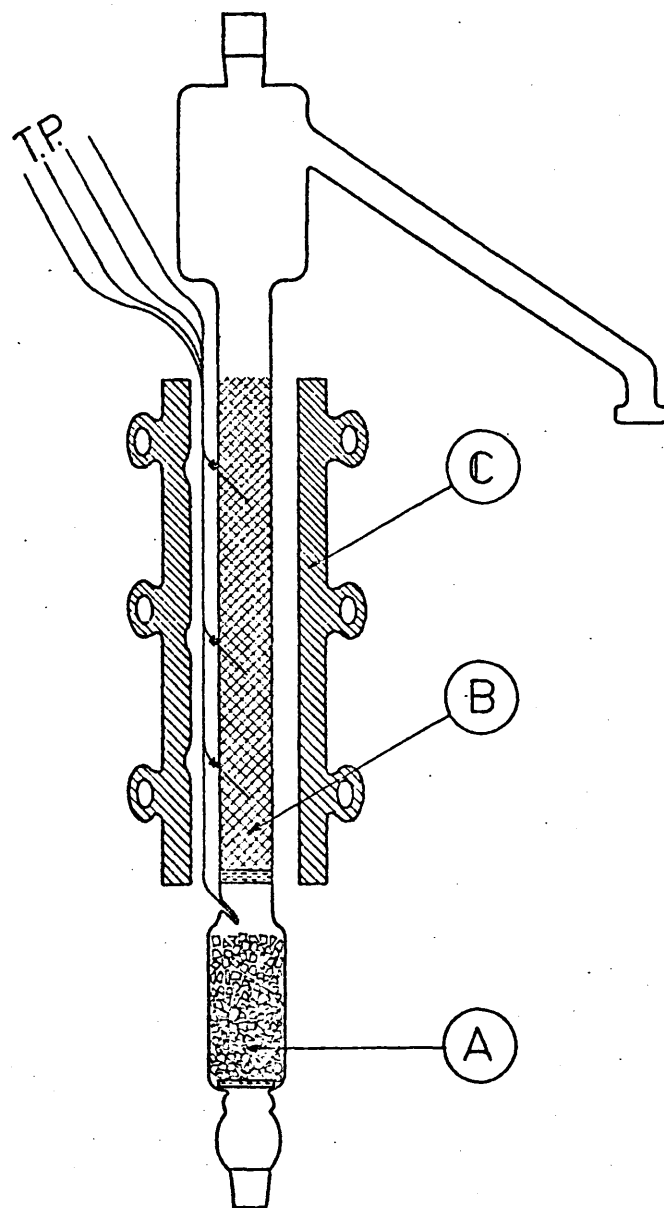


FIG. 2. - VAPORIZADOR

tubo de vidrio Pyrex de una longitud total de 73 cm y un diámetro interno de 16 mm.

En él se distinguen tres zonas (fig. 3):

- a) Precalentador, es la parte inferior del tubo, que se conecta con el vaporizador. Va rellena de anillos Raschig, para aumentar la superficie de transmisión de calor, que se soportan sobre una placa de vidrio porosa móvil. En esta zona la mezcla gaseosa de reactante e inerte alcanza una temperatura adecuada para reaccionar en el lecho catalítico posterior.
- b) Zona de reacción, separada de la anterior por una placa de vidrio poroso fija, que sostiene el catalizador y reparte uniformemente el gas que llega de la zona anterior. Esta parte va rodeada por una carcasa de aluminio para homogeneizar la temperatura lo más posible, evitando gradientes indeseables en los experimentos cinéticos.
- c) Cabeza del reactor, que queda fuera del horno y se aísla mediante una cinta de amianto arrollada. Presenta un ensanchamiento que cumple dos funciones: evitar el arrastre de pequeñas partículas sólidas de catalizador, y, por otra parte,



- A. — Precalentador
- B. — Lecho fijo catalítico
- C. — Carcasa metálica

FIG.3.- ESQUEMA DEL REACTOR

disminuir la facilidad de retorno a la zona de reacción de pequeñas gotas de líquido condensadas. Esta zona presenta en su parte superior una boca que permite la carga y descarga del catalizador.

#### 2.1.4.- SISTEMAS DE CONDENSACION Y RECOGIDA DE PRODUCTOS

Los productos de reacción, después de abandonar el reactor, son condensados en serpentines refrigerados por agua (K). El líquido condensado y los vapores que quedan sin licuar pasan a un recipiente (fig. 1-L), que se detalla en la figura 4, donde se enfría por un baño de hielo y sal, y de donde pueden extraerse las muestras para su posterior análisis.

#### 2.1.5.- SISTEMAS DE CALEFACCION

La calefacción del vaporizador está proporcionada, como ya se indicó en 2.1.2, por una manta eléctrica (fig. 2). Esta consta de una cinta de amianto de aproximadamente 4 m de longitud, a la que se encuentra unido un hilo de resistencia Kanthal de las siguientes características:

Longitud .....	8 m
Sección .....	0,8 mm <sup>2</sup>
Resistencia unitaria ....	2,765 $\Omega$ /m

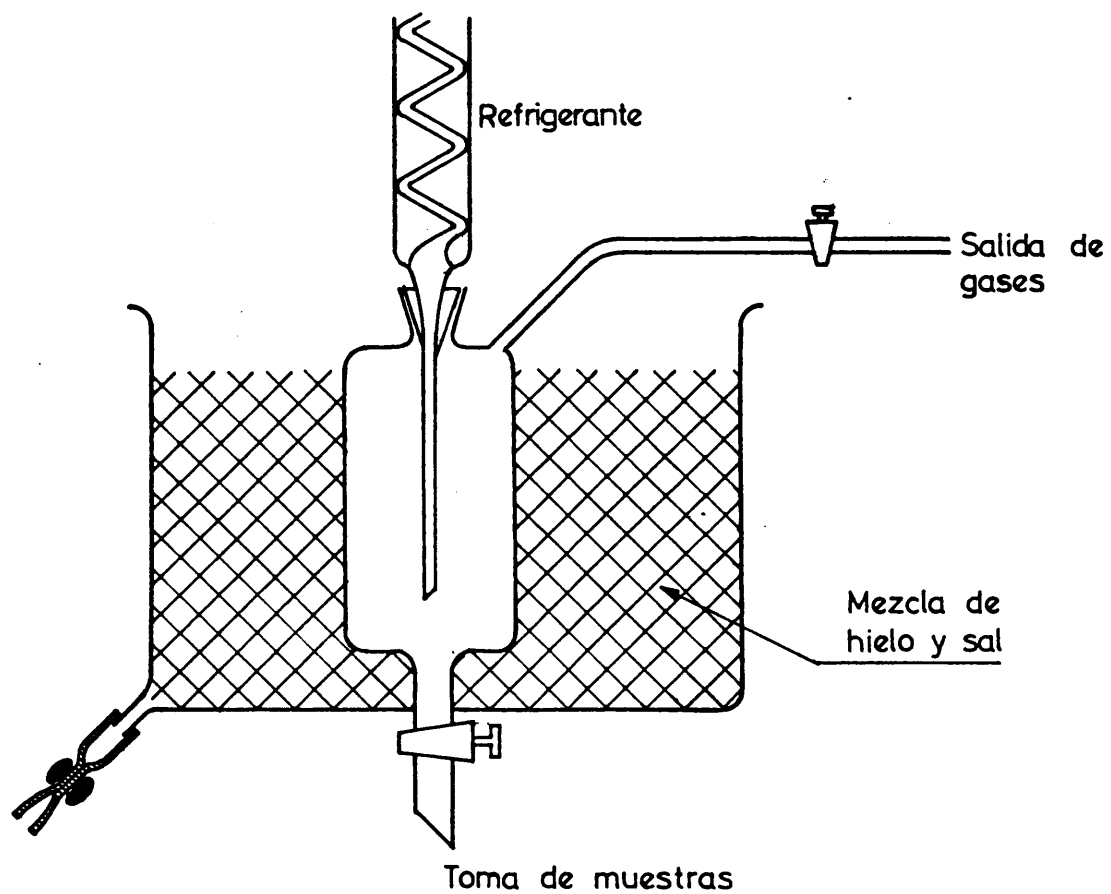


FIG.4.-DISPOSITIVO DE TOMA DE MUESTRAS

La calefacción del reactor se efectúa por medio de un horno eléctrico (fig. 1-6) que se detalla en la figura 5. Está constituido por un soporte de acero refractario al cual van soldadas dos carcassas cilíndricas concéntricas, que lleva alojado el aislante térmico (termite y polvo de amianto), de 80 mm de espesor.

Las dimensiones del horno son:

Altura .....	500 mm
Diámetro carcasa exterior ....	270 mm
Diámetro carcasa interior ....	120 mm

El cierre del horno se hace mediante una plancha circular de acero refractario y una junta de calor atornilladas en ambas bases del horno.

Dentro de la carcasa interior del horno van colocados dos ladrillos refractarios, uno encima de otro, de 200 mm de altura, 100 mm de diámetro externo y 20 mm de espesor, con 20 canales cada ladrillo, yendo alojada, en cada uno de dichos canales, una resistencia fabricada con hilo Kanthal de las mismas características que las citadas para las mantas de calefacción, y de 1,75 m de longitud total.

En total van alojadas dos resistencias de las citadas características, suministrando cada una 1 Kw de potencia, una en cada ladrillo, y que corresponde a las zonas del precalentador y del lecho fijo del reactor.

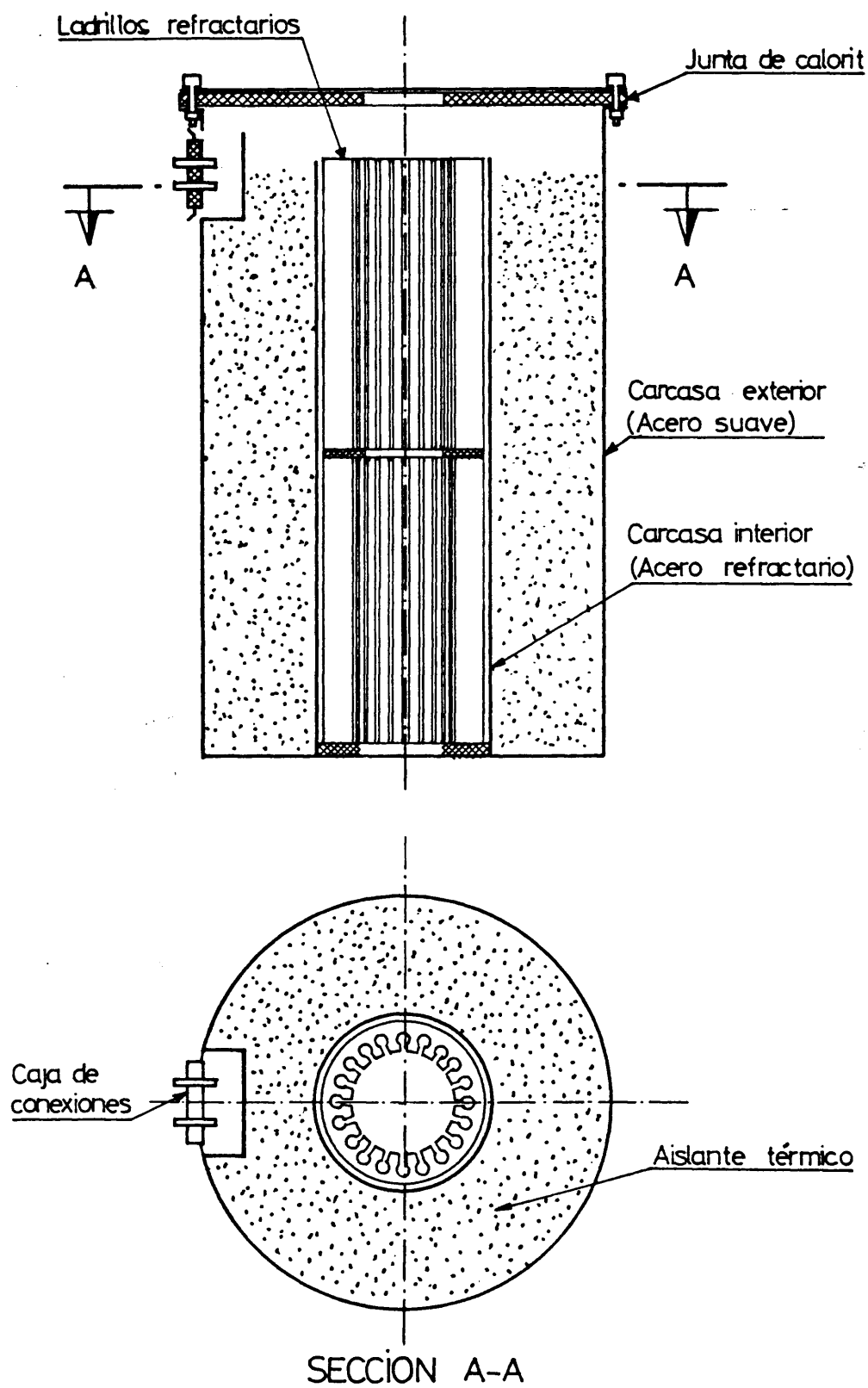


FIG. 5.- HORNO DE CALEFACCION DEL REACTOR



## 2.2.- INSTALACION PARA LA MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA

El equipo montado para la medida experimental de la  $K_e$  se detalla en la figura 6.

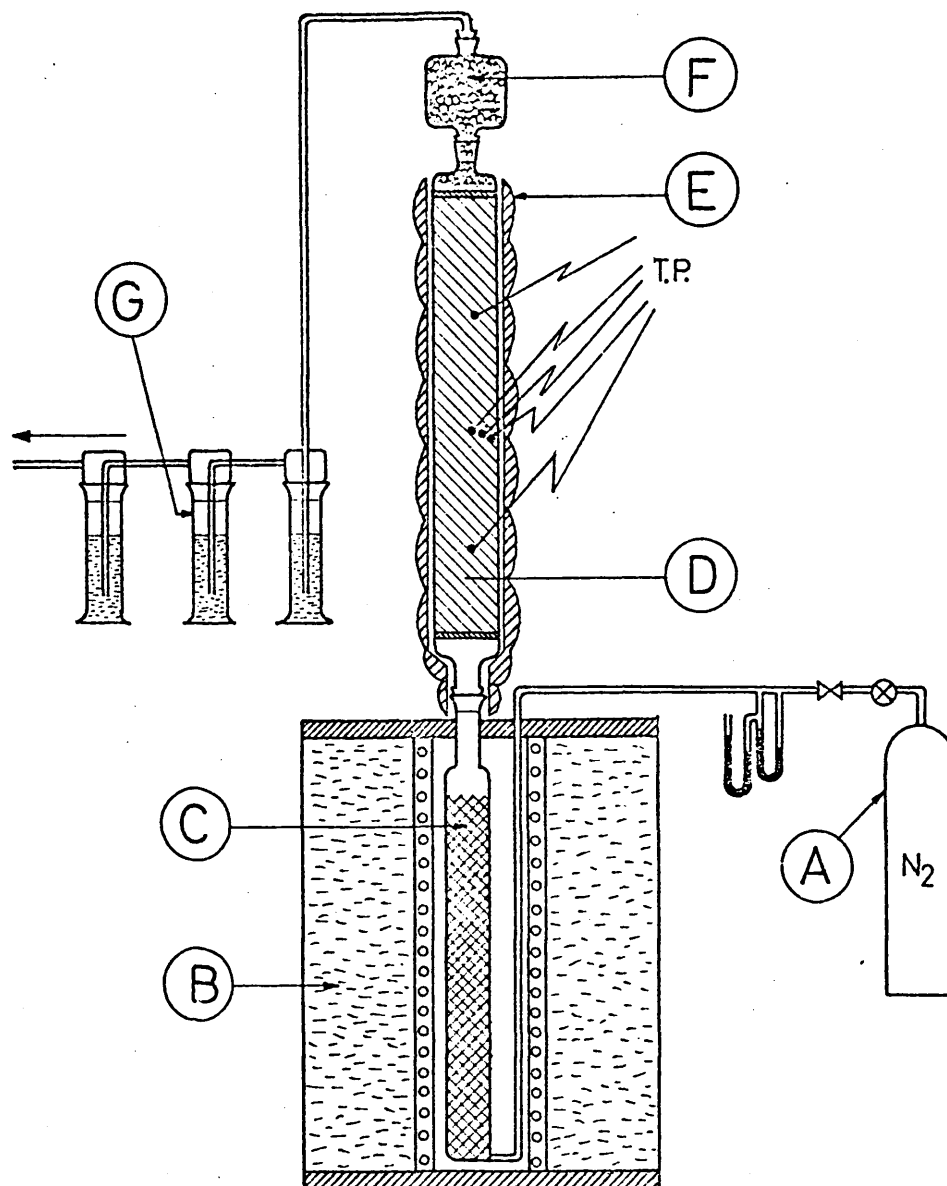
Consta de un sistema de alimentación de nitrógeno (A) análogo al citado en el apartado 2.1.1.

El gas se calienta en un recipiente (C), de 25 cm de altura y 3 cm de diámetro interno, relleno de viruta de cobre, que se encuentra dentro de un horno (B) similar al comentado en el apartado 2.1.5.

Los gases calientes pasan al lecho fijo (D) convenientemente aislado con amianto (E), donde se toman lecturas de temperatura, según una distribución radial y longitudinal, por medio de termopares de crómel-alúmel.

Encima del lecho va situado un depósito de perdigones de plomo (F) para lograr que el sólido no fluidice a velocidades elevadas del gas a su través.

Los gases se recogen en un sistema de lavado (G) con ácido clorhídrico para evitar el posible escape de vapores de plomo (proveniente de los perdigones) a la atmósfera.



- A - Depósito y sistema de alimentación de nitrógeno.
- B - Horno
- C - Calentador. Relleno de cobre
- D - Lecho relleno de catalizador
- E - Aislante térmico.
- F - Depósito de perdigones
- G - Sistema de lavado de gases

FIG. 6.- ESQUEMA DE LA INSTALACION PARA LA DETERMINACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1.- MÉTODOS DE ANÁLISIS

La ausencia de información sobre el sistema estudiado en la bibliografía consultada, conllevaba una falta de directrices sobre el método analítico a utilizar en el estudio del proceso descrito.

En consecuencia, se abordó el problema del análisis probando un gran número de técnicas, con vistas a determinar, cualitativa y cuantitativamente, el mayor número posible de compuestos.

Se detallan a continuación los pasos seguidos en la investigación del método de análisis, que llegó a permitir la determinación de la composición del sistema.

##### 3.1.1.- CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS

Se realizaron experimentos de reacción orientativos, entre 250 °C y 300 °C con un  $W/F_{G_0}$  del orden de 100 gr cat.hr/mol-g de etilenglicol.

La primera técnica utilizada fue la cromatografía de gas-líquido, realizada en un cromatógrafo Hewlett-Packard de doble detector de ionización de llama. Se probaron diferentes columnas, de fase estacionaria y soporte sólido detallados a continuación:

EGS (Ethylene Glycol Succinate) al 2,5% sobre Chromosorb G AW-DMCS 80/100.

Polyphenyl Ether OS-124 al 15% sobre Celite 545-DMCS 60/100.

Carbowax 20 M (Poliethylenglycol) al 20% sobre Chromosorb W AW-DMCS 80/100.

Los mejores resultados se obtuvieron con la última columna citada, llegando a determinarse que existían diversos productos de reacción, ya que no se encontraban en el etilenglicol puro de partida, entre los cuales se encontraban glicolaldehído y dietilenglicol, y otros compuestos, que presentaban escasa retención, entre los que podía encontrarse dioxano. No obstante, la resolución de la columna, incluso a bajas temperaturas, no era suficiente, sobre todo en los compuestos de bajo tiempo de retención.

Simultáneamente se realizaron pruebas de cromatografía de papel, utilizándose papel Whatman del nº 1. Se probaron gran número de sistemas disolventes, aconsejados en la bibliografía<sup>32,33,34</sup> para la separación de compuestos similares, entre otros:

n-butanol-metanol-agua (5:3:1)  
n-propanol-ac.acético-agua (4:1:5)  
n-propanol-acetato etilo-agua (1:4:2)  
acetato etilo-piridina-agua (2:1:2)  
acetato etilo-isopropanol-agua (6:4:3)  
isopropanol-n-propanol-agua (42:42:15)  
cloroformo-metanol (6:4)

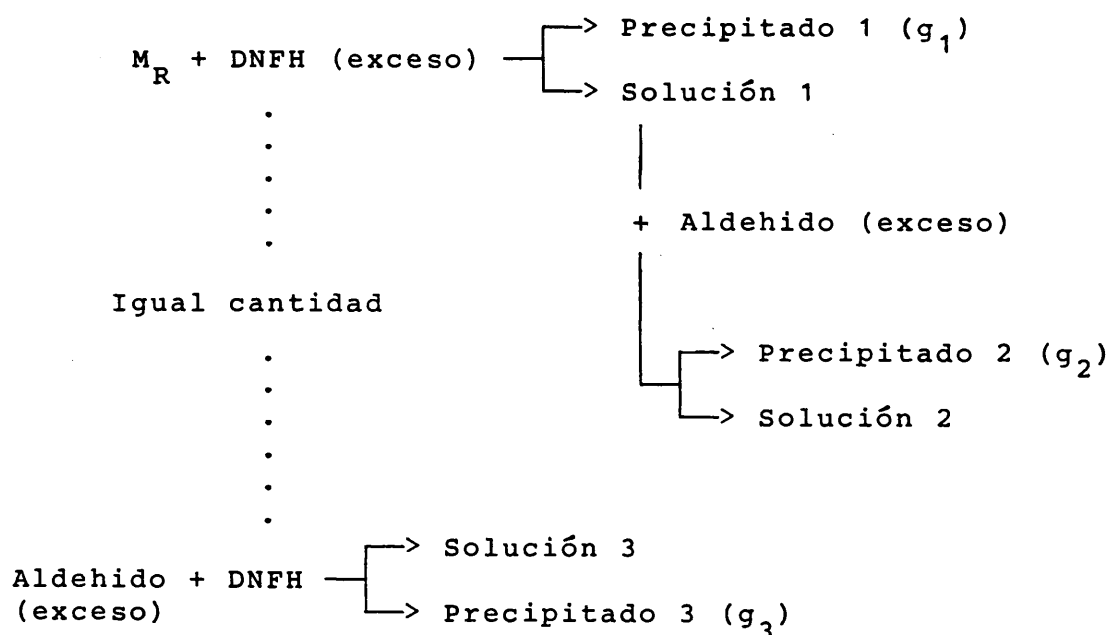
Como reveladores se utilizaron solución de nitrato de plata amoniacal<sup>35</sup> y solución de 2,4-dinitrofenilhidracina.

La cromatografía de papel se realizó primero en técnica ascendente y, posteriormente, descendente, no lográndose con ninguna de las dos una separación adecuada de manchas que permitiera su identificación.

Se pensó entonces en confirmar la existencia de glicolaldehído, y del grupo  $\text{-C}\overset{\text{O}}{\parallel}$  en general, por reacción con 2,4-dinitrofenilhidracina, reactivo selectivo del grupo carbonilo. Operando en condiciones descritas en bibliografía<sup>36</sup>, solución saturada de DNPH en ácido clorhídrico 2N y añadiendo gota a gota la muestra de reacción a 0 °C de temperatura, se obtenía un precipitado de color naranja. Muestras preparadas de glicolaldehído rendían, en las mismas condiciones, un precipitado amarillo claro, mientras que muestras preparadas de glioxal precipitaban dando un color rojo vivo; en consecuencia, se consideró muy probable la existencia de glioxal en las muestras de reacción, debido al color intermedio de los precipitados, apoyado además en que era difícil imaginar que la deshidrogenación de etilenglicol se detuviera en glicolaldehído, no continuando hasta producir glioxal.

A continuación, se trató de analizar cuantitativamente glicolaldehído y glioxal en las muestras de reacción; se intentaron dos métodos, ambos con resultados negativos:

Primero se hizo reaccionar la muestra de reacción con DNFH en exceso; tras separar el precipitado formado se añadía un aldehído en exceso y en el nuevo precipitado formado se trataba de conocer el exceso inicial puesto de DNFH. Por otra parte, con el mismo aldehído anterior, se valoraba una cantidad igual de DNFH que la añadida a la muestra de reacción. El esquema del método es el siguiente:



obteniéndose dos ecuaciones:

$$g_1 = n_{Gdo} \cdot M_{FHGdo} + n_{Gx} \cdot M_{FHGx} \quad (8)$$

$$2 \left( \frac{g_3 - g_2}{M_{FHA1}} \right) = n_{Gdo} + 2n_{Gx} \quad (9)$$

que resueltas rinden:

$$n_{Gdo} = \frac{g_1 + \left( \frac{M_{FHGX}}{2M_{FHA1}} \right) (g_2 - g_3)}{M_{FHGXdo} - \frac{M_{FHGX}}{2}} \quad (10)$$

$$n_{Gx} = \left( \frac{1}{2M_{FHA1}} \frac{M_{FHGX}}{4M_{FHA1} \left( M_{FHGXdo} - \frac{M_{FHGX}}{2} \right)} \right) g_3 - \frac{g_1 + g_2}{2M_{FHGXdo} - M_{FHGX}} \quad (11)$$

Se prepararon soluciones de glicolaldehido y glioxal, y se las sometió al método anteriormente descrito, probándose diferentes aldehidos en la valoración por retroceso, como glicolaldehido, glioxal, benzaldehido, acetaldehido, formaldehido; los resultados obtenidos con todos ellos fueron similares y se detallan en la tabla 2.



TABLA 2.- Resultados obtenidos en la valoración con DNFH.

Aldehído en exceso	Error $g_1$ (%)	Error $n_{Gdo}$ (%)	Error $n_{Gx}$ (%)
Glicolaldehído	8,8	81,8	-25,2
Glioxal	-4,25	-205,3	55,6
Benzaldehído	10,2	-422,0	117
Acetaldehído	-12,4	-187,7	52,5
Formaldehído	5,6	98,7	-43,4

Se aprecia que el error en  $g_1$  es pequeño (~10%), mientras que el error en el número de moles calculados de cada aldehído es muy grande, por lo que se debe producir en la obtención de los precipitados 2 y 3, es decir, en aquellos en que el exceso corresponde a un aldehído y no a la DNFH, de lo que se deduce que este método es solo cuantitativo cuando la hidracina se encuentra en exceso.

A la vista de estos resultados se intentó medir la concentración de glicolaldehído y glioxal en las muestras de reacción

por la absorción de luz, dentro del espectro visible, de los precipitados de 2,4-dinitro-fenilhidrazonas disueltos en un medio apropiado, apoyándose en el diferente color de las hidrazonas del glicolaldehído y del glicoxal.

Según la ley de Lambert:

$$C_g = \frac{A_\lambda}{L_c \cdot \epsilon_\lambda} \quad (12)$$

Es conveniente trabajar a una longitud de onda,  $\lambda$ , donde el coeficiente de extinción,  $\epsilon_\lambda$ , tome un valor máximo. Por ello, después de probar la solubilidad de las hidrazonas en diferentes disolventes (etanol, acetona, acetofenona, benceno) y realizar medidas de absorbancias a distintas longitudes de onda, se eligió, el benceno como medio disolvente, y tres longitudes de onda donde el coeficiente de extinción presentaba máximos: 350, 390 y 440 nm, según se muestra en las figuras 7, 8 y 9 (realizadas para distintas concentraciones de los precipitados disueltos en benceno).

A continuación se relacionó la absorbancia con la concentración de los precipitados, para comprobar si se cumplía la ley de Lambert, como efectivamente resultó ser (figuras 10 y 11), obteniéndose unos coeficien-

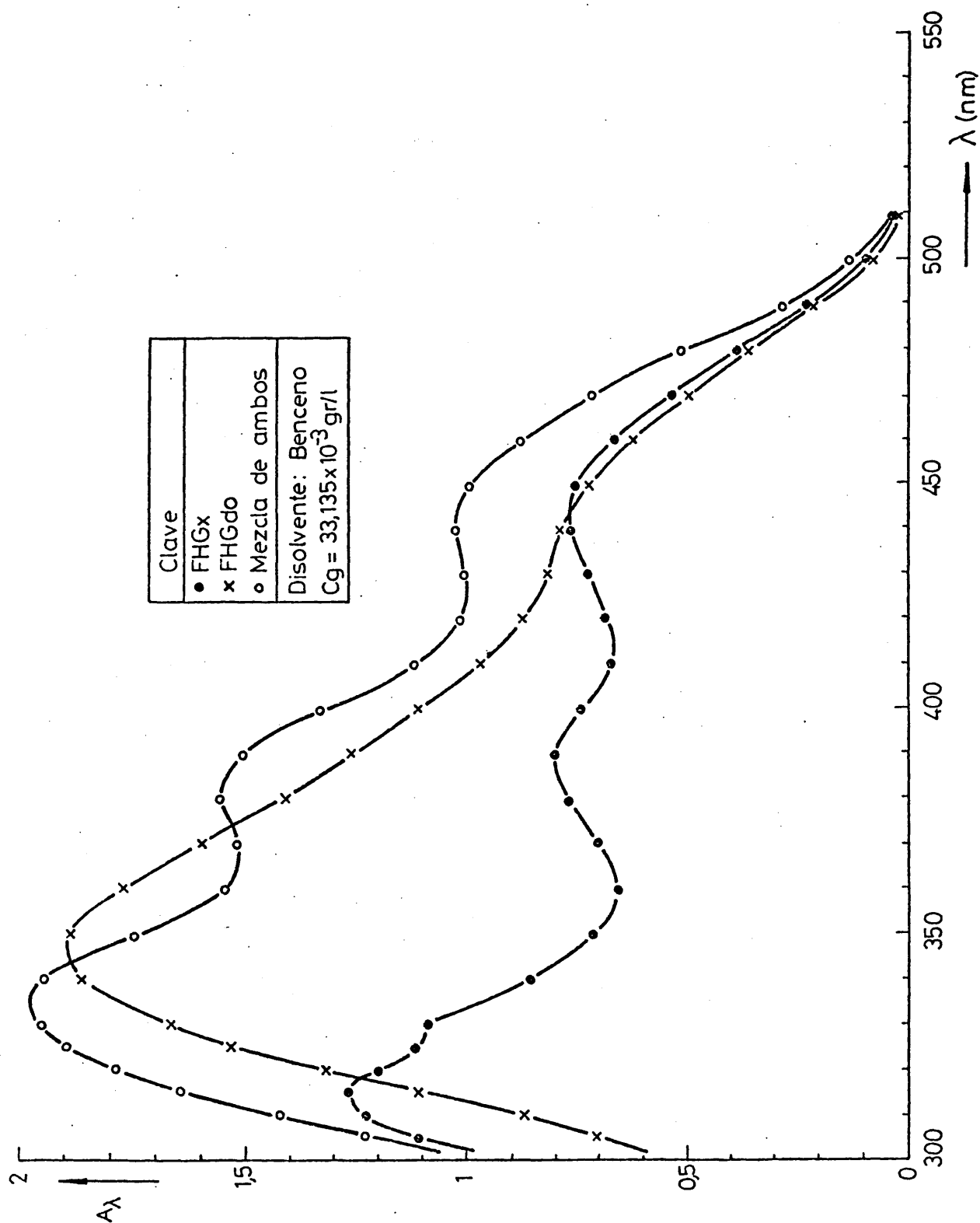


FIG.7.- ABSORBANCIAS DE LAS HIDRAZONAS vs. LONGITUD DE ONDA

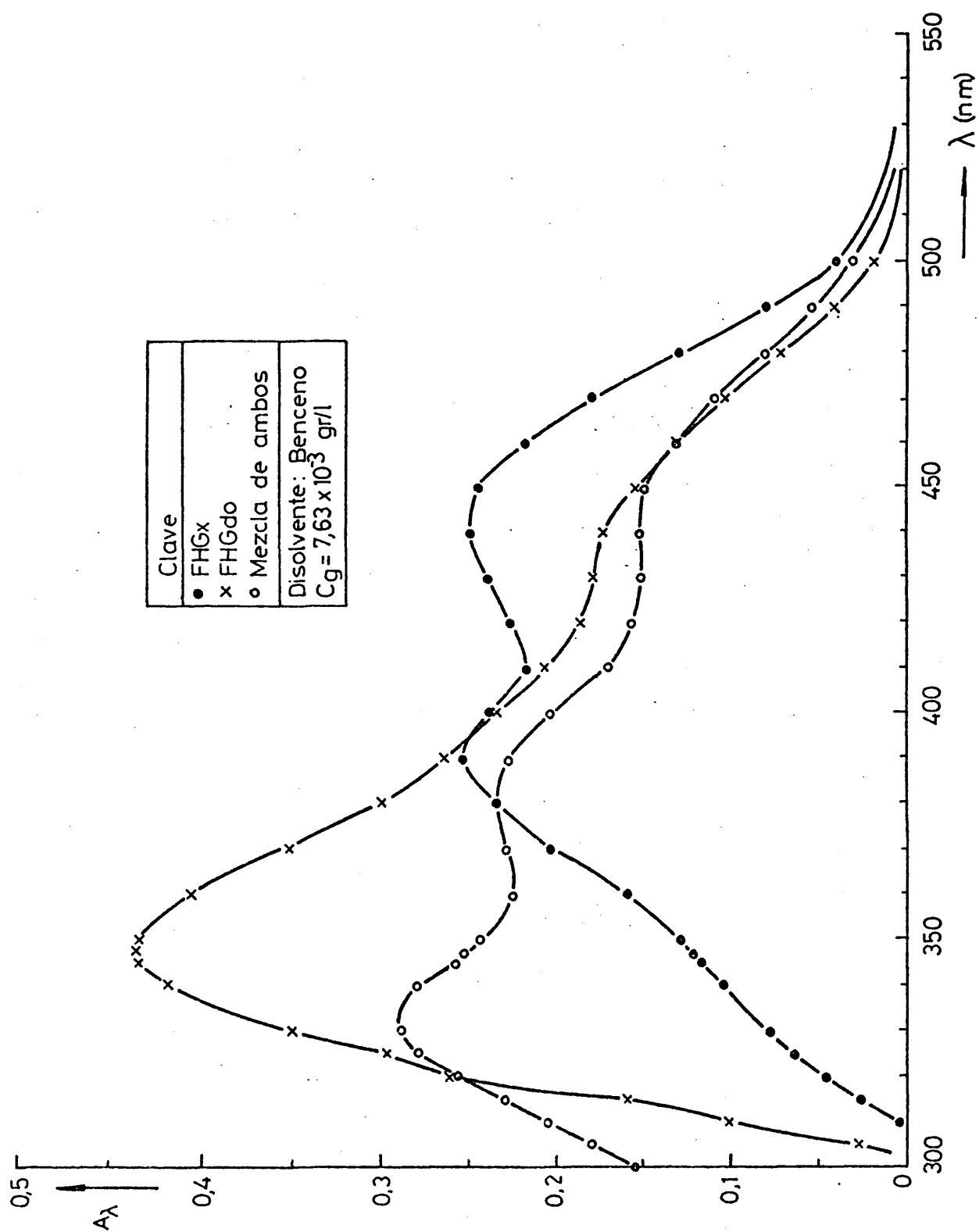


FIG. 8- ABSORBANCIAS DE LAS HIDRAZONAS vs. LONGITUD DE ONDA

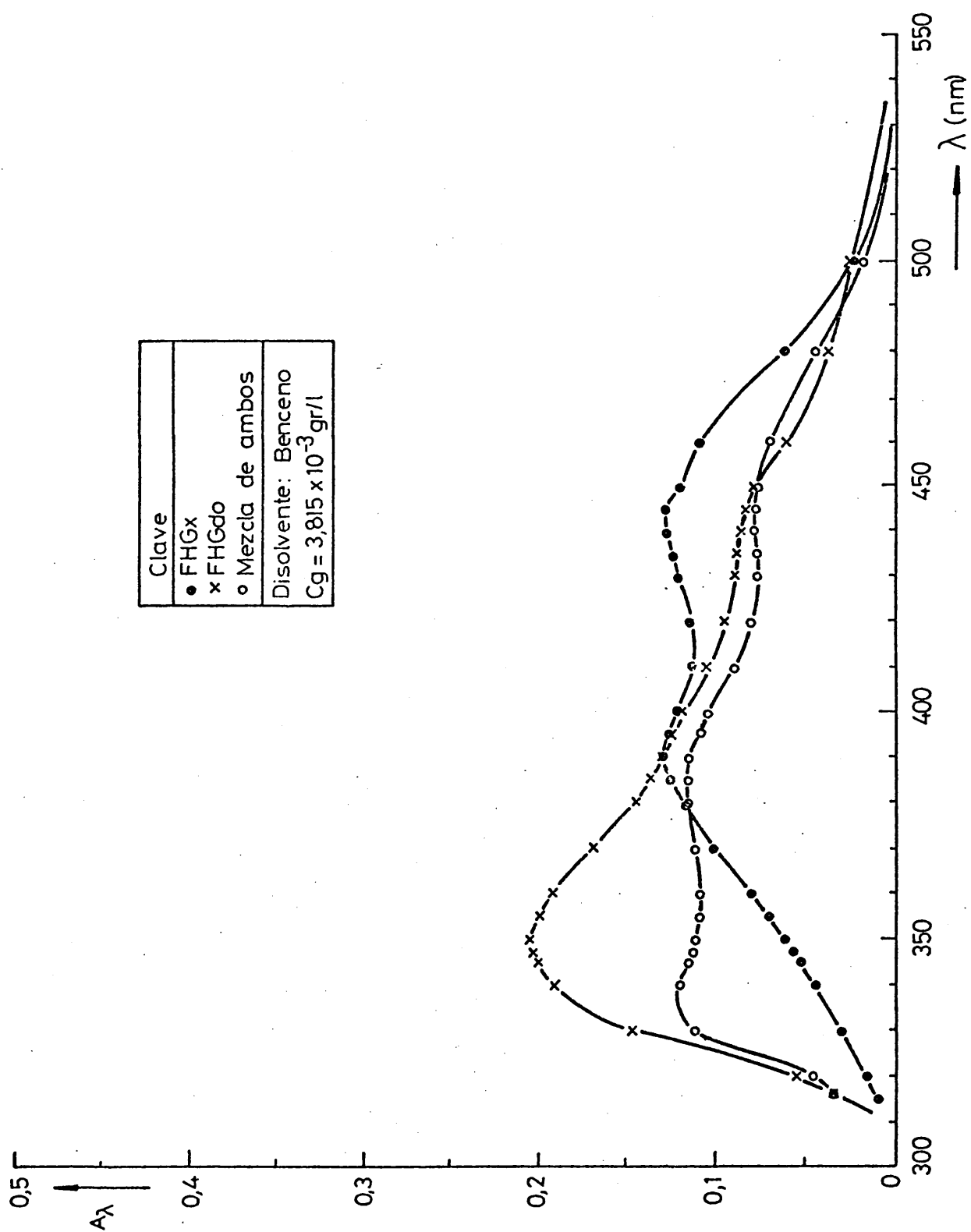


FIG. 9.- ABSORBANCIAS DE LAS HIDRAZONAS VS. LONGITUD DE ONDA

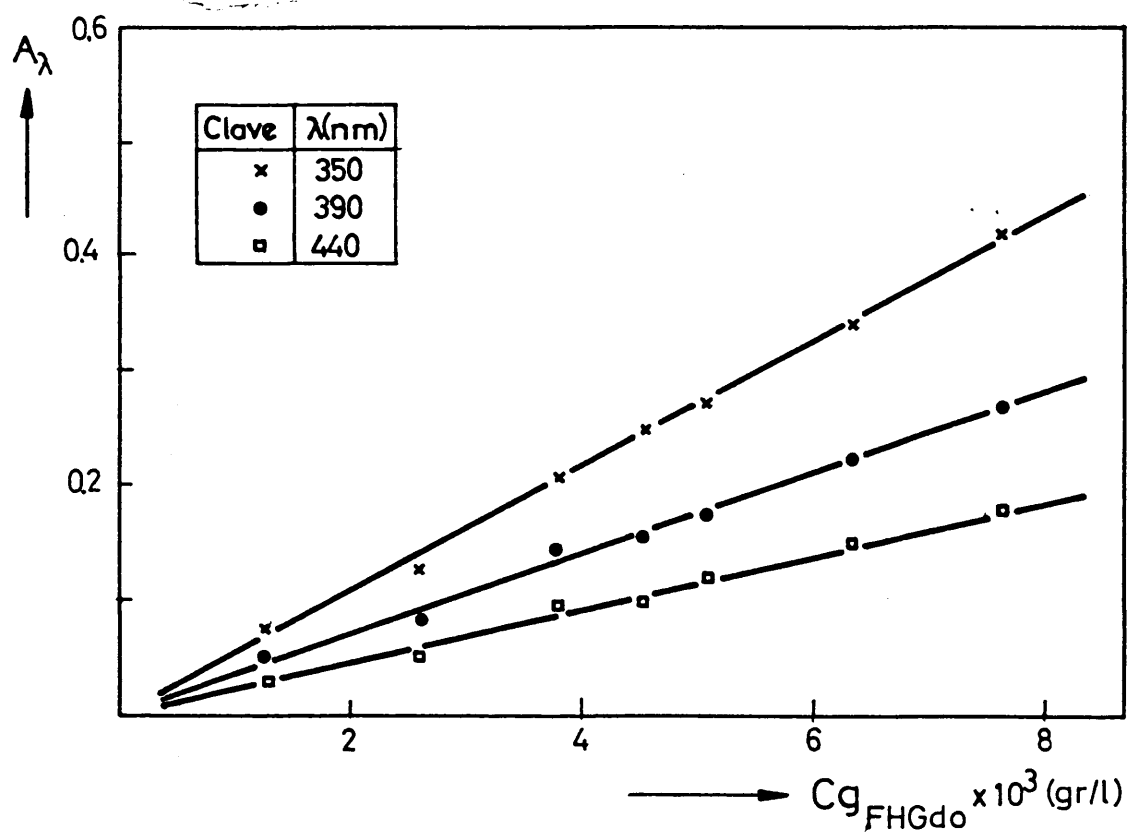


FIG.10.- ABSORBANCIA DE FHGdo vs. CONCENTRACION

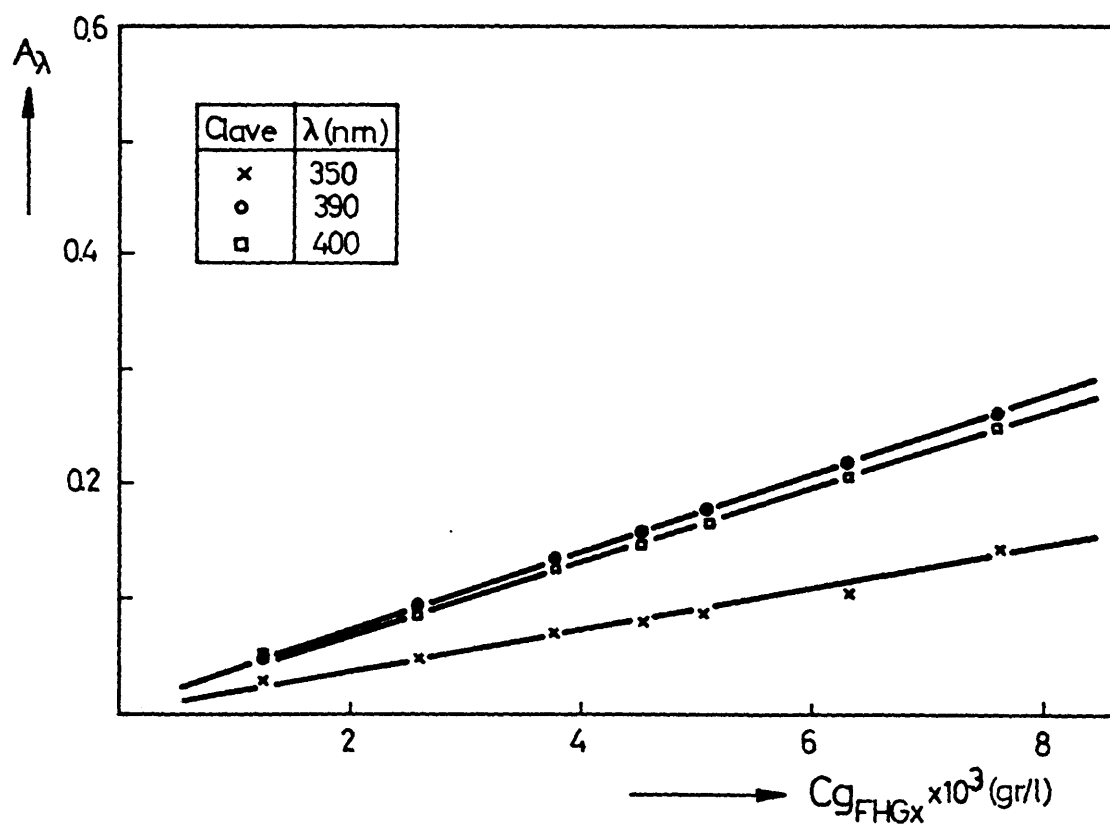


FIG.11 .- ABSORBANCIA DE FHGX vs. CONCENTRACION

tes de extinción que se muestran en la tabla 3.

TABLA 3.- Coeficiente de extinción 2,4-dinitrofenilhidrazonas del glicolaldehído y del glioxal a 350, 390 y 440 nm.

	FHGdo	FHGx
$\epsilon_{350}$	54,05	17,24
$\epsilon_{390}$	35,71	33,90
$\epsilon_{440}$	24,39	31,75

Se pasó a calcular la concentración de ambos precipitados en muestras preparadas para comprobar la bondad del método.

En una longitud de onda donde absorban ambas sustancias, se puede plantear:

$$\begin{aligned}
 A_{\lambda}^{\text{Total}} &= A_{\lambda}^{\text{FHGdo}} + A_{\lambda}^{\text{FHGx}} = \\
 &= \epsilon_{\lambda}^{\text{FHGdo}} \cdot C_{g,\text{FHGdo}} + \epsilon_{\lambda}^{\text{FHGx}} \cdot C_{g,\text{FHGx}}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

por consiguiente, realizando dos medidas de absorbancia a dos longitudes de onda diferentes, se obtiene un sistema de dos ecuaciones



con dos incógnitas,  $C_{g, FHGdo}$  y  $C_{g, FHGx}$ , de fácil resolución.

Los mejores resultados se obtuvieron para longitudes de onda de 350 y 390 nm, no siendo, sin embargo, satisfactorios, según se muestra en la tabla 4.

TABLA 4.- Resultados obtenidos por la medida de absorbancias en el espectro visible.

		Reales		Calculados		Error (%)	
$A_{350}$	$A_{390}$	$C_{g, FHGdo} \times 10^3$	$C_{g, FHGx} \times 10^3$	$C_{g, FHGdo} \times 10^3$	$C_{g, FHGx} \times 10^3$	FHGdo	FHGx
0,297	0,195	5,087	-----	5,445	-0,115	7,04	-----
0,244	0,189	3,815	1,2715	4,093	1,362	7,30	7,12
0,215	0,193	3,179	2,244	3,257	2,364	2,46	5,37
0,133	0,132	1,9075	1,9075	1,849	2,217	-3,09	16,22
0,118	0,153	1,2715	3,179	1,066	3,369	-16,16	5,98
0,107	0,157	0,636	3,815	0,816	3,858	28,40	1,14
0,065	0,162	-----	5,087	-0,383	5,275	-----	3,71

Debido al resultado negativo de los dos apartados anteriores se pensó en analizar el contenido global de aldehidos por precipitación con solución de DNFH, y los demás compuestos por cromatografía de gases, como ya se indicó anteriormente (columna de Carbowax 20 M), estimando posteriormente la cantidad de glioxal como la total de aldehidos menos la de glicolaldehido (calculada por cromatografía). Para ello se realizaron más experimentos con muestras preparadas de glicolaldehido y glioxal, llegándose a los resultados que se detallan en la tabla 5.

Como puede apreciarse en dicha tabla, el error cometido en los pesos obtenidos de los precipitados es muy grande cuando el exceso de DNFH es pequeño, llegando a reducirse alrededor del 7% con exceso apreciable de esta última.

El último método de análisis desarrollado, si bien permite analizar el sistema, presentaba los siguientes inconvenientes:

- Gran laboriosidad.
- Posibilidad de errores si existen en las muestras de reacción compuestos carbonílicos que no sean glicolaldehido o glioxal.
- Mala resolución de los cromatogramas.
- Error mínimo alrededor del 8%.

TABLA 5.- Resultados obtenidos en la medida de aldehídos totales por precipitación con DNPH.

Conc. Gx x 10 <sup>4</sup> (moles-g)	Conc. Gdo x 10 <sup>4</sup> (moles-g)	Precipitado			
		Peso teórico (g)	Peso experimental (g)	Error (%)	Exceso DNPH (moles-g) x 10 <sup>4</sup>
2,43	----	0,1016	0,0904	-11,02	2,63
1,8225	0,3125	0,0837	0,0758	-9,44	1,93
1,215	0,625	0,0658	0,0472	-28,27	0,45
1,8225	1,5625	0,080	0,080	0	2,08
1,215	0,3125	0,058	0,0543	-6,38	2,07
1,215	0,70325	0,0677	0,0484	-28,51	1,68
2,586	----	0,10816	0,1163	+7,53	4,46
1,9395	0,15625	0,08488	0,0905	+6,62	2,38
1,293	0,3125	0,06159	0,0509	-17,36	1,92
0,6465	0,46875	0,03830	0,0328	-14,36	1,45
----	0,625	0,01500	0,0080	-46,6	0,98
1,9395	0,3125	0,08863	0,0925	+4,37	2,23
1,293	0,625	0,06909	0,0661	-4,33	2,14
0,6465	0,9375	0,04955	0,0396	-20,08	1,51

En consecuencia, se continuó la investigación del método analítico, volviendo a trabajar con la técnica de cromatografía de gases. Se acometieron laboriosas pruebas con diferentes columnas entre las que cabe destacar las siguientes fases estacionarias y soportes sólidos:

- Reoplex 400 al 5% sobre Chromaton N-DMCS 0,25/0,40.
- Polipropyleneglycol al 15% sobre Chromosorb W AW-DMCS 80/100.

Con esta última se consiguió separar e identificar por los procedimientos habituales, todos los picos significativos que aparecían en los cromatogramas, correspondientes a etilenglicol, dietilenglicol, dioxano, glicolaldehído, etanol y acetaldehído.

Las características de la columna y las condiciones óptimas de operación para obtener una buena resolución en el mínimo tiempo se detallan a continuación.

Columna:

Material de tubo: Acero inoxidable.

Fase estacionaria: Polipropyleneglycol al 15%.

Soporte sólido: Chromosorb W AW-DMCS 80/100.

Longitud: 6 pies.

Diámetro interno: 1/8 pulgadas.

## Condiciones de operación:

Temperatura del bloque de inyección: 200 °C.

Temperatura de los detectores: 200 °C.

Temperatura del horno: Programada, 100 °C durante cuatro minutos y posterior calentamiento, a 4 °C/min, hasta alcanzar 150 °C.

Caudal de gas portador (nitrógeno): 25 cm<sup>3</sup>/min.

Cantidad inyectada:  $6 \times 10^{-7}$  l.

En estas condiciones se conseguía una separación aceptable entre todos los compuestos citados, según se muestra en la tabla 6.

TABLA 6.- Tiempos de retención de los diferentes compuestos en la columna de Polipropylenglycol.

Compuesto	$t_R$
Acetaldehído	1'15"
Etanol	1'40"
Dioxano	6'30"
Glicolaldehído	9'30"
Etilenglicol	18' - 19'
Dietilenglicol	47' - 48'

La dificultad seguía siendo la localización y medida del glioxal, compuesto que se encontraba casi con toda seguridad en las muestras de reacción.

El glioxal fue inyectado en la columna de polypropyleneglycol, pero no se obtenía un pico definido característico del compuesto, posiblemente debido, cuando se inyectaba con las muestras de reacción, a los compuestos que forma con los alcoholes presentes<sup>37</sup>, y, cuando se inyectaba el glioxal puro, por el polímero a que da lugar en disolución acuosa<sup>8</sup>, aunque, no obstante, fue inyectado disuelto en otras sustancias con resultados igualmente negativos.

En general, los aldehidos y cetonas, y más concretamente los compuestos dicarbonílicos, son difíciles de analizar, empleándose en muchos casos técnicas polarográficas para detectarlos, bien a ellos mismos<sup>38-41</sup>, o a sus combinaciones con aminas sustituidas<sup>42,43</sup>, sin embargo, estos métodos difícilmente hacen posible su determinación cuantitativa, sobre todo cuando existen varios de ellos mezclados.

Otro método de detección de estos compuestos es la determinación por cromatografía de gases de sus combinaciones con aminas sustituidas<sup>43</sup> (hidroxilamina, hidracinas y sus derivados), principalmente con la o-fenilendiamina<sup>44</sup>.

Se realizaron pruebas con diferentes aminas (o-fenilendiamina, etilendiamina, dibutilamina) inyectándose en diferentes columnas cromatográficas, llegando a resultados aceptables con o-fenilendiamina

y una columna de Carbowax 20 M al 20% sobre Chromosorb W AW-DMCS 80/100.

Se obtuvo así una buena resolución entre los picos correspondientes al etilenglicol, dietilenglicol, quinoxalina (combinación de o-fenilendiamina con glioxal) y o-fenilendi(2-hidroxietanimina) (combinación de o-fenilendiamina con dos moléculas de glicolaldehído); no se detectó ningún pico que pudiera asignarse al compuesto correspondiente al acetaldehído. Las características de la columna y las condiciones de operación elegidas fueron las siguientes:

Columna:

Material de tubo: Acero inoxidable.

Fase estacionaria: Carbowax 20 M al 20%.

Soporte sólido: Chromosorb W AW-DMCS 80/100.

Longitud: 6 pies.

Diámetro interno: 1/8 pulgadas.

Condiciones de operación:

Temperatura del bloque de inyección: 200 °C.

Temperatura de los detectores: 200 °C.

Temperatura del horno: Programada, 150 °C durante cuatro minutos y posterior calefacción, a 4 °C/min, hasta alcanzar 170 °C.

Caudal de gas portador (nitrógeno): 25 cm<sup>3</sup>/min.

Caudal inyectada:  $6 \times 10^{-7}$  l.

En estas condiciones la resolución obtenida era aceptable, según se indica en la tabla 7.

TABLA 7.- Tiempos de retención de los diferentes compuestos en la columna de Carbowax 20 M.

Compuesto	$t_R$
Etilenglicol	1'55"
Quinoxalina	3'58"
Dietilenglicol	5'35"
o-fenilendiamina	11'55"
Dioxima de la OFDA	24' - 25'

### 3.1.2.- METODO DE ANALISIS UTILIZADO

Por todo lo expuesto anteriormente, se eligió la técnica de cromatografía de gas-líquido para efectuar los análisis de las muestras de reacción.

Todos los análisis fueron efectuados en un cromatógrafo Hewlett-Packard, modelo 5710A, con doble detector de ionización de llama.

Las columnas empleadas quedan detalladas en el apartado anterior, así como la necesidad del empleo de dos columnas, pues si bien, en la columna de Polipropyleneglycol se podía realizar el análisis con una



sola inyección, no se logró localizar el pico debido a la combinación de OFDA y acetaldehído, además, la respuesta del producto de reacción entre el glicolaldehído y la OFDDA no era lineal, y por último, debido a la mayor retención de esta columna, el tiempo necesario para un solo pinchazo equivalía al tiempo empleado con dos columnas distintas.

### 3.1.2.1.- Técnica cuantitativa

Se siguió el procedimiento del "patrón interno" aconsejado<sup>45</sup> como el método más fiable para análisis cuantitativos por cromatografía de gases.

#### a) Selección de patrones.

La búsqueda de compuestos que reunieran las condiciones deseables<sup>45</sup> en un patrón interno condujo a la determinación de dos patrones, uno para cada columna.

Para el análisis con la columna de Polipropylene glycol se eligió el alcohol amílico (Merck para cromatografía), cuyo pico presentaba un tiempo de retención de 11'30".

Para el análisis con la columna de Carbowax 20 M se eligió el alcohol bencílico (Merck para cromatografía), que tenía un tiempo de retención de 3'25".

## b) Cálculo de los factores de calibrado.

La calibración con patrón interno se realizó utilizando mezclas preparadas con un peso  $W'_0$  de patrón, un peso  $W'_i$  de cada componente, y obteniendo cromatogramas de ellas, que rendían un área o altura  $A_i$  para cada pico de los componentes y  $A_0$  para el área del pico del patrón interno. A partir de lo anterior, el factor de calibrado de cada uno de los compuestos viene dado por la expresión:

$$f_i = \frac{W'_i A_0}{W'_0 A_i} \quad (14)$$

Los valores medios calculados para estos factores se detallan en la tabla 8.

TABLA 8.- Factores de calibrado de los distintos compuestos para las dos columnas cromatográficas empleadas.

Columna: Polipropylenglycol. P. interno: Alc. amílico		
Compuesto	Factor	Magnitud del pico medida
Acetaldehído	0,56	Altura
Etanol	0,21	Altura
Dioxano	2,59	Area
Glicolaldehído	6,09	Area
Etilenglicol	2,82	Area
Columna: Carbowax 20 M. P. interno: Alc. bencílico		
Etilenglicol	2,35	Area
Glioxal*	0,61	Area
Dietilenglicol	3,43	Area
o-fenilendiamina	3,09	Area

NOTA\*.- Se calculó el factor relacionando la cantidad (en g) de glioxal con el área del pico que producía la quinoxalina formada por reacción con OFDA.

c) Cálculo de los porcentajes en peso de las muestras.

Para determinar los tantos por ciento de los diversos componentes presentes en la mezcla producto de la reacción, se añadía a una cantidad de la misma,  $W'_m$ , una cantidad de patrón interno  $W'_o$ .

Para el análisis en la columna de Polipropylenglycol, se añadía, a la muestra directa de reacción, un peso de patrón aproximadamente del 10%.

Para el análisis en la columna de Carbowax 20 M, se añadía, a las muestras de reacción, una cantidad aproximada del 10% de OFDA, y tras homogeneizar por calefacción suave a 90 °C durante 3 minutos, se añadía el alcohol bencílico en una cantidad aproximada de un 5%.

A continuación se obtenían los cromatogramas en las diferentes muestras, de las que se deducían los valores de las áreas o alturas de los picos de los distintos componentes,  $A_i$ , el tanto por ciento de cada compuesto en las mezclas viene dado por:

$$(\%)_i = \frac{100 A'_i W'_o f_i}{A'_o W'_m} \quad (15)$$

En el caso del análisis en la columna de Carbowax 20 M, el porcentaje de cada compuesto deducido corresponderá a la mezcla inyectada, es decir, a la muestra de reacción más OFDA; posteriormente estos porcentajes se transformarán en los contenidos en las muestras directas de reacción, pues se conocía la cantidad de OFDA añadida.

### 3.2.- CATALIZADOR Y MATERIALES EMPLEADOS

#### 3.2.1.- CATALIZADOR

El catalizador utilizado fue óxido de zinc puro.

Debido al tiempo que requiere preparar el ZnO y a las dificultades de reproducibilidad<sup>46</sup> se optó por emplear ZnO comercial, ANALAR, de la firma B.D.H.; con una pureza mínima del 99,8%.

Para utilizar este producto, pulvurulento, como catalizador en lecho fijo, es necesario pastillarlo y trocear y tamizar posteriormente. Con este propósito se pastilló a 500 at.

##### 3.2.1.1.- Propiedades del catalizador

Se determinó la superficie específica, por el método B.E.T.<sup>47</sup>, y la porosidad del óxido de zinc, resultando unos valores de:

$$\begin{aligned}S_g &: 3,30 \text{ m}^2/\text{g} \\V_g &: 0,17 \text{ cm}^3/\text{g}\end{aligned}$$

De los valores de  $S_g$  y  $V_g$  se deduce mediante la expresión dada por Wheeler<sup>48</sup>:

$$\bar{a} = 2 V_g / S_g \quad (16)$$

un radio medio de poro de  $1.030 \text{ \AA}$ .

Por otra parte, se determinó la densidad de partícula del óxido de zinc pastillado, con mercurio, obteniéndose un valor de  $2,85 \text{ g/cm}^3$ . Con este dato y el volumen de poros, la porosidad interna de partícula resultó ser del 48% ( $\epsilon_p = 0,48$ ).

Así mismo se determinaron las propiedades fluidodinámicas del catalizador mediante un equipo típico descrito en bibliografía<sup>49</sup>.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

$$U_{mf} = 14,1 \text{ cm/seg.}$$

$$\epsilon = 0,34.$$

$$\text{Densidad aparente del lecho} = 1,43 \text{ g/cm}^3.$$

$$\text{Densidad de partícula fluidodinámica} = 2,4 \text{ g/cm}^3.$$

$$\text{Densidad de partícula cristalina}^{50} = 5,606 \text{ g/cm}^3.$$

### 3.2.2.- MATERIALES EMPLEADOS

El etilenglicol utilizado como reaccionante era de la casa Merck del 99,5% de pureza mínima. Este compuesto fue analizado cromatográficamente en las mismas condiciones que las muestras de reacción, no

encontrándose picos significativos a una sensibilidad del cromatógrafo cuádruple que la utilizada para las muestras.

El nitrógeno empleado como inerte fue suministrado por la Sociedad Española del Oxígeno, con una pureza del 99,998%.

Los compuestos identificados como productos de reacción se adquirieron para este fin con una pureza elevada. La firma suministradora, calidad y pureza se detallan en la tabla 9.

TABLA 9.- Materiales empleados. Productos de reacción.

Compuesto	Firma	Calidad	Pureza mínima
Glicolaldehído*	Merck	Síntesis	98%
Glioxal**	Sigma	Síntesis	98%
Dioxano	Rieder-De Haën	Cromatográfica	99%
Dietilenglicol	Probus	Quimc. Puro	98%
Acetaldehído	May & Baker	Síntesis	98%
Etanol	Merck	Absoluto	99,9%

\* Dímero mezcla de dos estereoisómeros.

\*\* Trímero dihidratado. Glioxal libre 80%.

Los reactivos empleados para análisis, DNPH y OFDA, eran ambos de calidad cromatográfica, el primero de la casa Merck, y el segundo suministrado por la casa BDH Chemicals Ltd.

Los patrones cromatográficos, alcohol amílico y alcohol bencílico, eran ambos de la casa Merck del 99 y 98% de pureza, respectivamente.



### 3.3.- MEDIDA Y CONTROL DE TEMPERATURAS

Se ensayaron diferentes técnicas de medida de temperaturas en los experimentos cinéticos, examinando su comportamiento respecto a dos propiedades:

- Exactitud en la medida de la temperatura.
- Perturbación del flujo a través del lecho.

Ambas son propiedades muy importantes en la determinación de la cinética de una reacción.

La exactitud con que se conozca la temperatura del lecho es de vital importancia con vistas a determinar la variación de la constante específica de velocidad de reacción con la temperatura; así mismo, es interesante contar con una técnica de medida puntual de temperatura para conocer los gradientes existentes en el lecho (cálculo experimental de la conductividad efectiva).

También cabe tener en cuenta la perturbación que se produce en el flujo, a través del lecho, por la presencia de los objetos utilizados en la medida de la temperatura. A igualdad de exactitud en la medida por dos técnicas diferentes, debe elegirse aquella que menos perturbe el flujo, así como la más sencilla de llevar a cabo manualmente.

A continuación se detallan las técnicas probadas para medir la temperatura en el lecho catalítico:

- a) Vaina de vidrio central a lo largo del lecho alojando dentro un termopar (fig. 12).

Esta técnica presenta inconvenientes indudables en cuanto a la perturbación del flujo del gas, pues normalmente sólo puede ser fabricada de un tamaño mínimo bastante considerable respecto al tamaño del lecho, si se requiere que en éste no existan gradientes importantes de temperatura.

Así mismo, la fabricación manual de dicha vaina requiere que el lugar donde va a ir alojada la soldadura caliente del termopar presente un grosor todavía mayor que el del resto de la vaina, lo que lleva consigo un inevitable error en la medida de la temperatura, debido a la mala conductividad térmica del vidrio, material de la vaina si se requiere que sea inerte y sin actividad catalítica.

Se comprobó la exactitud de la medida por esta técnica calentando un lecho catalítico, y siguiendo la evolución de la temperatura mediante dos termopares, uno directamente introducido en el lecho, y otro alojado en la vaina de vidrio, colocados los extremos de ambos lo más cercanos posible.

Se comprobó ~~que~~ la diferencia de temperatura medida por los dos termopares dependía de la velocidad de calentamiento, aumentando la diferencia al aumentar la velocidad; en un estado estacionario la diferencia de temperatura entre ellos era de aproximadamente 2,5 °C, mientras que en un calentamiento o enfriamiento rápidos, esta diferencia aumentaba hasta alcanzar incluso los 10 °C.

- b) Se pensó, entonces, en eliminar parte de los errores en la medida de la temperatura rellenando el espacio vacío entre el extremo del termopar y la vaina de vidrio con buenos conductores térmicos, con el fin de eliminar las películas de aire creadas por convección; para ello se probó con limaduras de cobre y con sales de plata.

Los resultados obtenidos con estos rellenos fueron idénticos a los obtenidos con la vaina vacía.

- c) Vaina lateral al lecho con un termopar alojado en el interior (fig. 13).

Es evidente la ventaja de esta técnica frente a las anteriores en cuanto a la perturbación del flujo del gas.

En cuanto a la exactitud de la medida de la temperatura, esta técnica mantiene los mismos inconvenientes que las anteriores, ya que la hendidura realizada en las paredes de vidrio del reactor sufre los mismos inconvenientes que la vaina central.

Igualmente, el relleno de la vaina con limaduras de cobre o sales de plata, no conducía a mejoras apreciables.

- d) Cemento recubriendo el termopar. El hecho de tener que recubrir el termopar, para evitar su posible reactividad y/o actividad catalítica, y a su vez hacerlo con un material que evite ambos inconvenientes, es lo que provoca en las técnicas anteriores los problemas de falta de exactitud en la medida de la temperatura, pues una pequeña perturbación en el flujo del fluido parece ya inevitable.

Se probó a recubrir el termopar con un cemento obtenido por combinación de "Fundido Lafarge" (contenido en alúmina del 42%) y silicato sódico. El cemento recubría la parte del termopar que se introducía en el lecho por un orificio lateral, y con el mismo cemento se taponaba dicho orificio. Con este cemento se comprobó que aumentaba la exactitud de la

medida ( $\pm 0,5\%$ ), tanto en el estado esta  
cionario como en calentamientos o enfria  
mientos del lecho más o menos rápidos.

Así mismo, se comprobó su estabilidad  
química y física, y su poca porosidad  
(combinación con silicato sódico), por  
lo que el cierre del orificio lateral  
del reactor era compacto.

Para evitar una posible actividad catalí  
tica del cemento citado, se recubría a  
su vez con una pequeña capa de nuevo ce-  
mento, obtenido esta vez por mezcla de  
óxido de zinc (catalizador) y silicato  
sódico (fig. 14).

Otra ventaja que presentaba este sistema  
era que el tamaño del termopar rodeado  
de las dos capas de cemento era inferior  
al de la vaina de vidrio, tanto central  
como lateral.

El problema del aporte de calor por par-  
te del horno de calefacción, al termopar,  
ya que éste va desde el lecho catalítico  
a la boca del horno por fuera del reac-  
tor, puede llevar a un error por exceso,  
al aumentar su temperatura por conduc-  
ción, se solventó forrando el termopar  
con anillos cerámicos aislantes.

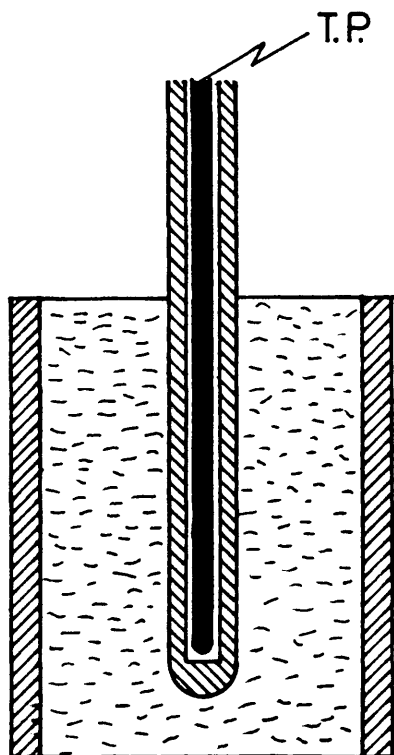


FIG.12.- TERMOPAR EN  
VAINA CENTRAL

FIG.13.- TERMOPAR EN  
VAINA LATERAL

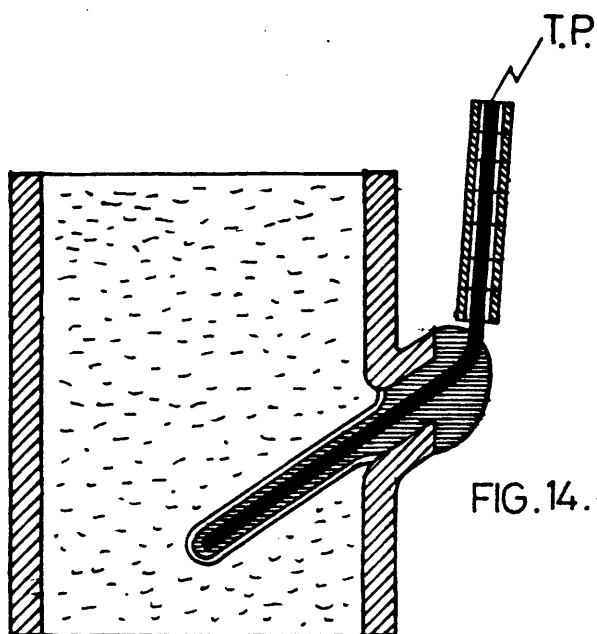
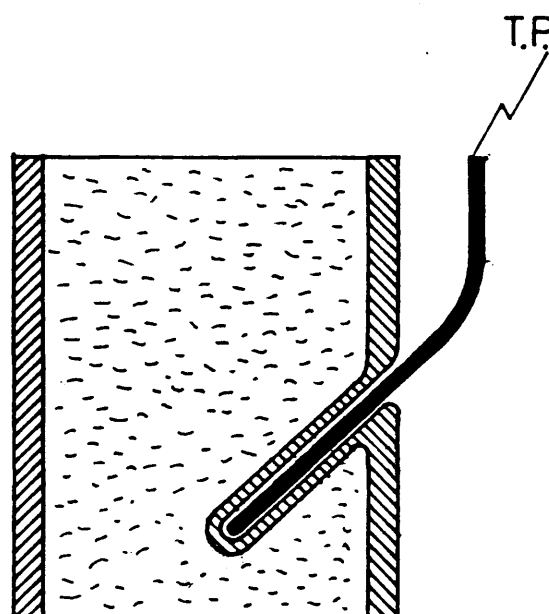


FIG.14.- TERMOPAR CON  
CEMENTOS

Esta técnica fue la utilizada, en los experimentos cinéticos, por presentar el menor error en la medida de la temperatura, así como una pequeña perturbación en el flujo del gas a través del reactor.

Además, esta técnica, presenta la ventaja de poder hacer medidas puntuales de temperatura en diversos lugares del lecho, con objeto de conocer los gradientes térmicos, por lo que fue también utilizada en la medida experimental de la conductividad efectiva; si bien, en estos experimentos no era necesario forrar el extremo del termopar con cemento, pues no existía reacción química en ellos.

Los termopares utilizados fueron de crómelo-alúmel.

El control de la temperatura de los gases en las distintas instalaciones se conseguía regulando la intensidad de la corriente de los sistemas de calefacción mediante potenciómetros de 0 a 220 voltios, conectados a cada resistencia utilizada para la calefacción de los diversos aparatos.

### 3.4.- DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

#### 3.4.1.- EXPERIMENTO CINETICO

Fijada la velocidad lineal de los gases a través del lecho, la relación etilenglicol/nitrógeno,

y la temperatura del experimento que se quería realizar, se acometía el cálculo de los caudales de alcohol y nitrógeno en las condiciones de operación. Se calculaban entonces los caudales de gas (nitrógeno) y líquido (etilenglicol) en condiciones ambientales y con ayuda de las rectas de calibrado de los orificios medidores se estimaban las pérdidas de carga en ellos.

A continuación se pesaba el catalizador necesario para obtener el  $W/F_{G_0}$  fijado para el experimento, se introducía en el reactor, y se montaba la instalación ajustando perfectamente todas las uniones por esmerilados y rótulas, con ayuda de grasa de silicona (para alta temperatura).

Se comenzaba entonces a hacer pasar nitrógeno, al caudal necesario, por la instalación, y a subir la temperatura mediante los sistemas de calefacción.

Mientras se alcanzaba el estado estacionario se procedía a comprobar si el caudal de etilenglicol era el adecuado.

Realizado todo lo anterior, y conseguido el nivel de temperatura de operación, se procedía a comunicar el sistema de alimentación del etilenglicol con el vaporizador, anotándose el tiempo a partir de este momento.

Durante el experimento se mantenía constante:



- a) La temperatura en el lecho catalítico, valiéndose del potenciómetro conectado con la resistencia del horno que calienta esta zona y de la que regula la calefacción de la zona de precalentamiento, la cual se mantenía en cada momento a la temperatura más adecuada para que los gases conservaran constantemente en el lecho la temperatura de operación.
- b) El caudal de etilenglicol, mediante el borboteador de mercurio.
- c) El caudal de nitrógeno, ajustándolo con la válvula de aguja que daba paso a la instalación mediante indicación de la pérdida de carga observada en el manómetro correspondiente.

La toma de muestras de efectuaba periódicamente, abriendo a la atmósfera la llave del recipiente de recogida del producto condensado.

Finalizado el experimento, se cerraba la llave de paso del etilenglicol desde el sistema alimentador, se desconectaban las resistencias eléctricas del horno, manteniéndose todavía la calefacción del vaporizador y los precalentadores y el paso de nitrógeno, con el fin de arrastrar las últimas porciones de alcohol y demás productos a lo largo de la instalación. Posteriormente se desconectaban todas las resistencias calefactoras, y cuando la temperatura del reac-

tor era próxima a la ambiental se cortaba el paso de nitrógeno, se sacaba el reactor, y de éste se extraía el catalizador.

Cada cuatro o cinco experimentos se hacía necesario la limpieza de la placa porosa sustentadora del lecho, realizándose con ácido sulfúrico y agua.

Las muestras líquidas retiradas del reactor durante el experimento, extraídas en intervalos de quince minutos, se preparaban para su análisis cromatográfico según se indica en el apartado 3.1.2.1.

#### 3.4.2.- EXPERIMENTO DE MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA

Colocado el óxido de zinc, de un determinado tamaño medio de partícula, en el lecho (fig. 6-D), se procedía a pasar una corriente de nitrógeno, cuyo caudal estaba prefijado para proporcionar la velocidad lineal deseada, y simultáneamente se procedía a calentarlo hasta lograr en el lecho la temperatura media requerida. Cuando el sistema alcanzaba el estado estacionario se procedía a anotar la temperatura de los termopares colocados en el interior del lecho.

La experimentación se repetía variando el caudal de nitrógeno, la temperatura media del lecho y el diámetro de partícula del óxido de zinc.

Los termopares utilizados eran de crómel-alúmel, yendo colocados en el lecho de la siguiente manera: Tres de ellos se colocaban a una profundidad de lecho de 8,8 cm, a una relación  $R/R_0$  de 0, 0,5 y 0,9; y los otros dos termopares iban colocados a una relación  $R/R_0$  de 0,5 y una profundidad de lecho de 3,3 y 14 cm respectivamente.

#### 4. ESTUDIO CINETICO

#### 4.- ESTUDIO CINETICO

El estudio cinético de las reacciones catalíticas en fase gaseosa del etilenglicol se realizó empleando óxido de zinc "Analar" pastillado a 500 at.

Los primeros experimentos se encaminaron a delimitar las condiciones de operación, en cuanto a velocidad lineal de los gases a través del lecho catalítico y tamaño medio de partícula del catalizador, para evitar la influencia de las etapas físicas de difusión externa e interna en todo el estudio cinético referente a las etapas químicas.

El estudio cinético ha sido realizado en reactor diferencial, por la mayor facilidad de interpretación de los datos obtenidos en estos reactores.

##### 4.1.- ESTUDIO DE LAS ETAPAS FISICAS

Para el estudio del efecto de la velocidad lineal y determinación de las condiciones en que la difusión externa no es la etapa más lenta, se realizaron experimentos manteniendo fijas las siguientes variables:

Temperatura .....	300 °C
Relación G/N <sub>2</sub> .....	1:1
Tiempo espacial .....	75 g cat.hr/mol-g G
Diámetro medio de partícula ..	0,041 cm (-500 + 520 μ)

Variando la velocidad lineal de los gases entre 1 y 8 cm/seg.

Los resultados obtenidos mostraron que la conversión de etilenglicol lograda en los distintos experimentos era prácticamente la misma, por lo que la difusión externa no controlaba para el margen de velocidades arriba indicado.

Para estudiar la influencia de la difusión interna sobre la reacción se realizaron tres experimentos variando el tamaño medio de partícula del catalizador:

0,026 cm ( $-320 + 200 \mu$ ), 0,041 cm ( $-500 + 320 \mu$ ) y

0,065 cm ( $-800 + 500 \mu$ )

Se mantuvieron constantes las siguientes condiciones:

Temperatura .....	300 °C
Relación G/N <sub>2</sub> .....	1:1
Tiempo espacial .....	75 g cat.hr/mol-g G
Velocidad lineal .....	6 cm/seg

La conversión de glicol no variaba entre los experimentos, por lo que la difusión interna no controlaba para cualquiera de los tamaños de partícula ensayados.

#### 4.2.- ESTUDIO DE LAS ETAPAS QUIMICAS

Los experimentos cinéticos destinados a este estudio fueron realizados a una velocidad lineal de los gases mayor o igual a 1 cm/seg y utilizando un tamaño medio de partícula del catalizador de 0,065 cm ( $-800 + 500 \mu$ ), condiciones en que las velocidades de las etapas físicas eran suficientemente rápidas para no controlar la velocidad global del proceso.

##### 4.2.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se realizaron experimentos para tres relaciones diferentes de moles de etilenglicol/moles de nitrógeno, alimentadas a seis temperaturas de operación: 300, 280, 275, 260, 240 y 220 °C. Se utilizaron distintos tiempos espaciales en los diferentes experimentos antes citados para lograr, por una parte, que el reactor fuera diferencial (pequeñas conversiones de etilenglicol) y además, que los compuestos formados lo fueran en una cantidad apreciable para evitar errores importantes en el análisis (se determinó que para ello la conversión de etilenglicol debía ser como mínimo del 1%).

Las condiciones de operación y los resultados obtenidos por análisis cromatográfico se muestran en las tablas 10, 11 y 12.

TABLA 10.- Condiciones de operación y resultados obtenidos en los experimentos cinéticos con una relación  $G/N_2$  de 1:1.

T (°C)	$\frac{W}{F_{G_0}} \left( \frac{g \cdot cat \cdot hr}{mol \cdot g \cdot G} \right)$	$F_{G_0} \left( \frac{mol \cdot g \cdot G}{hr} \right)$	$U_L \left( \frac{cm}{seg} \right)$	Gdo	Dx	Et	Actdo	DG	Gx
300	75	0,462	6	1,939	0,087	0,765	0,566	0,356	0,184
280	150	0,479	6	2,395	0,109	0,529	0,198	0,520	0,140
275	225	0,321	4	1,222	0,137	0,473	0,284	0,705	0,179
260	300	0,166	2	1,059	0,117	0,278	0,237	0,668	0,101
240	675	0,086	1	0,818	0,116	0,182	0,173	0,866	0,0455
220	900	0,090	1	0,201	0,092	0,040	0,017	0,626	0,024



TABLA 11.- Condiciones de operación y resultados obtenidos en los experimentos cinéticos con una relación  $G/N_2$  de 1:2.

T(°C)	$\frac{W}{F_{G_0}} \left( \frac{g \cdot cat \cdot hr}{mol \cdot g \cdot G} \right)$	$F_{G_0} \left( \frac{mol \cdot g \cdot G}{hr} \right)$	$U_L \left( \frac{cm}{seg} \right)$	% Gdo	% Dx	% Et	% Actdo	% DG	% Gx
300	75	0,308	6	0,960	0,083	0,258	0,232	0,166	0,108
280	150	0,319	6	0,903	0,096	0,274	0,1315	0,2745	0,083
275	300	0,215	4	0,765	0,149	0,264	0,152	0,384	0,128
260	450	0,165	3	0,8085	0,1465	0,1575	0,069	0,509	0,0875
240	900	0,115	2	0,332	0,133	0,075	0,033	0,666	0,051
220	1350	0,060	1	0,164	0,124	0,030	0,017	0,499	0,016

TABLA 12.- Condiciones de operación y resultados obtenidos en los experimentos cinéticos con una relación  $G/N_2$  de 1:3.

T(°C)	$\frac{W}{F_{G_0}} \left( \frac{g \cdot cat \cdot hr}{mol \cdot g \cdot G} \right)$	$F_{G_0} \left( \frac{mol \cdot g \cdot G}{hr} \right)$	$U_L \left( \frac{cm}{seg} \right)$	% G <sub>ao</sub>	% Dx	% Et	% Actdo	% DG	% Gx
300	150	0,231	6	1,841	0,085	0,4135	0,510	0,148	0,056
280	300	0,239	6	0,998	0,100	0,312	0,149	0,191	0,0535
275	450	0,161	4	1,121	0,112	0,199	0,160	0,209	0,0705
260	750	0,083	2	1,059	0,101	0,202	0,138	0,2665	0,043
240	1800	0,043	1	0,512	0,184	0,092	0,026	0,3905	0,034
220	1800	0,045	1	0,1884	0,074	0,027	0,0074	0,257	0,0064

#### 4.2.2.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para la elaboración de los resultados descritos en el apartado 4.2.1. se transformaron éstos en datos de presiones parciales de los distintos compuestos. Las presiones parciales vienen dadas por:

$$P_i = P \frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{P}{\Sigma n_i} \left( \frac{\%}{M} \right)_i \quad (17)$$

El número de moles totales a la salida del reactor,  $\Sigma n_i$ , será la suma del número de moles en las muestras líquidas más el número de moles gaseosas incondensables:

$$\Sigma n_i = n_{\text{gas}} + n_{\text{liq}}$$

Y éstas, a su vez:

$$n_{\text{liq}} = n_G + n_{\text{Gdo}} + n_{\text{Dx}} + n_{\text{Et}} + n_{\text{Actdo}} + n_{\text{DG}} + n_{\text{Gx}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} n_{\text{liq}} = & (n_{\text{Go}} - (n_{\text{Gdo}} + 2 \cdot n_{\text{Dx}} + n_{\text{Et}} + n_{\text{Actdo}} + 2 \cdot n_{\text{DG}} + n_{\text{Gx}})) + \\ & + n_{\text{Gdo}} + n_{\text{Dx}} + n_{\text{Et}} + n_{\text{Actdo}} + n_{\text{Gx}} + (n_{\text{DG}} + 2 \cdot n_{\text{Dx}} + \\ & + n_{\text{Actdo}} + n_{\text{Et}}) \end{aligned} \quad (19)$$

$$n_{liq} = n_{G_o} + n_{Dx} + n_{Actdo} + n_{Et} \quad (20)$$

$$n_{gas} = n_{H_2} + n_{N_2} = (n_{Gdo} + 2 \cdot n_{Gx} - n_{Et}) + \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (3) \end{matrix} n_{G_o} \quad (21)$$

Suponiendo, en principio, que el etanol formado procede de una deshidratación e hidrogenación del etilenglicol.

El término en  $n_{G_o}$  en el número de moles de gas depende de la relación molar de etilenglicol a nitrógeno utilizada en el experimento.

Con lo que el número de moles totales resulta ser:

$$\Sigma n_i = \begin{bmatrix} (1) \\ (2) \\ (3) \end{bmatrix} + 1 \quad n_{G_o} + n_{Gdo} + n_{Dx} + n_{Actdo} + 2 \cdot n_{Gx} \quad (22)$$

La presión total a la que se realizaron los distintos experimentos era la atmosférica, siendo medida cada día de experimentación.

A partir de las presiones parciales de los distintos componentes se calcularon las velocidades de formación de los mismos, mediante la expresión:

$$(r_1) = \frac{n_i/n_{G_o}}{W/F_{G_o}} = \frac{P_i \cdot \Sigma n_i / P \cdot n_{G_o}}{W/F_{G_o}} \quad (23)$$

Ya que:

$$n_i = \frac{P_i \cdot \Sigma n_i}{p} \quad (24)$$

La velocidad de desaparición del etilenglicol se calculó a partir de su conversión:

$$(-r_G) = \frac{x_G}{W/F_{G_0}} \quad (25)$$

Los resultados obtenidos mediante este cálculo se resumen en las tablas 13, 14 y 15.

TABLA 13.- Presiones parciales a la salida del reactor y velocidades de reacción de los distintos compuestos en los experimentos de relación  $G/N_2 = 1/1$ .

Temp. (°C)	300		280		275		260		240		220	
Compuesto	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$
Gdo	9,11	26,68	11,26	16,48	5,785	5,62	5,03	3,665	3,875	1,25	0,96	0,23
Dx	0,28	0,82	0,34	0,50	0,455	0,44	0,37	0,27	0,37	0,12	0,30	0,072
Et	4,68	13,71	3,24	4,74	2,92	2,835	1,73	1,26	1,14	0,37	0,26	0,0625
Actdo	3,64	10,66	1,27	1,86	1,84	1,79	1,535	1,115	1,11	0,36	0,114	0,0274
DG	0,96	2,81	1,38	2,02	1,90	1,844	1,79	1,30	2,34	0,754	1,69	0,407
Gx	0,90	2,64	0,68	0,995	0,88	0,854	0,51	0,37	0,23	0,074	0,114	0,0274
G	434,25	60,95	435,39	29,115	441,51	15,667	445,43	9,54	447,86	3,802	456,23	1,305

TABLA 14.- Presiones parciales a la salida del reactor y velocidades de reacción de los distintos compuestos en los experimentos de relación  $G/N_2 = 1/2$ .

Temp. (°C)	300		280		275		260		240		220	
Compuesto	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$	$P_1 \times 10^3$	$r_1 \times 10^5$
Gdo	3,04	13,21	2,85	6,19	2,435	2,64	2,57	1,86	1,05	0,38	0,515	0,124
Dx	0,18	0,78	0,21	0,46	0,32	0,35	0,325	0,235	0,29	0,105	0,27	0,065
Et	1,065	4,63	1,14	2,475	1,09	1,18	0,65	0,47	0,305	0,11	0,134	0,032
Actdo	1,01	4,39	0,57	1,24	0,67	0,73	0,305	0,22	0,15	0,054	0,076	0,018
DG	0,304	1,32	0,495	1,075	0,685	0,744	0,91	0,66	1,20	0,433	0,90	0,216
Gx	0,36	1,564	0,27	0,59	0,42	0,46	0,285	0,21	0,17	0,061	0,057	0,014
G	300,28	27,994	300,77	13,565	300,23	7,198	300,75	4,55	301,83	1,681	304,89	0,75

TABLA 15.- Presiones parciales a la salida del reactor y velocidades de reacción de los distintos compuestos en los experimentos de relación  $G/N_2 = 1/3$ .

Temp. (°C)	300		280		275		260		240		220	
	$P_i \times 10^3$	$r_i \times 10^5$	$P_i \times 10^3$	$r_i \times 10^5$	$P_i \times 10^3$	$r_i \times 10^5$	$P_i \times 10^3$	$r_i \times 10^5$	$P_i \times 10^3$	$r_i \times 10^5$	$P_i \times 10^3$	$r_i \times 10^5$
Compuesto												
Gdo	4,37	12,68	2,38	3,44	2,67	2,575	2,51	1,45	1,22	0,293	0,449	0,108
Dx	0,14	0,41	0,16	0,23	0,185	0,18	0,17	0,10	0,30	0,072	0,12	0,029
Et	1,28	3,714	0,97	1,40	0,61	0,59	0,63	0,365	0,29	0,070	0,086	0,021
Actdo	1,65	4,79	0,485	0,70	0,52	0,50	0,45	0,26	0,086	0,021	0,024	0,006
DG	0,20	0,58	0,26	0,38	0,285	0,275	0,36	0,21	0,53	0,13	0,0344	0,083
Gx	0,14	0,41	0,13	0,19	0,17	0,164	0,105	0,06	0,086	0,021	0,016	0,004
G	221,52	23,574	225,58	6,95	225,34	4,464	225,64	2,755	227,80	0,809	220,74	0,363



La deducción de las ecuaciones cinéticas se abordó con vistas a su posterior utilización en el estudio del control de las etapas físicas en la velocidad del proceso. Por ello, se consideró de vital importancia su dependencia de la temperatura, más acusada que de la otra variable, la composición; para lo cual, se correlacionaron los datos de velocidad de reacción de los distintos compuestos formados con la temperatura, según la siguiente expresión:

$$(r_i) = K_j \cdot \bar{P}_G^n = K_{o,j} \cdot \exp(-E_j/R.T) \cdot \bar{P}_G^n \quad (26)$$

Suponiendo que cada producto se forma directamente a partir del etilenglicol, se han representado en las figuras 15 a 20 las diferentes velocidades de reacción (log) frente al inverso de la temperatura.

Para cada compuesto las rectas obtenidas para las distintas relaciones molares  $G/N_2$  por estas representaciones deberían ser paralelas, siendo su pendiente  $-E_j/R$ .

Se han ajustado las rectas por mínimos cuadrados, encontrándose los resultados que se muestran en la tabla 16.

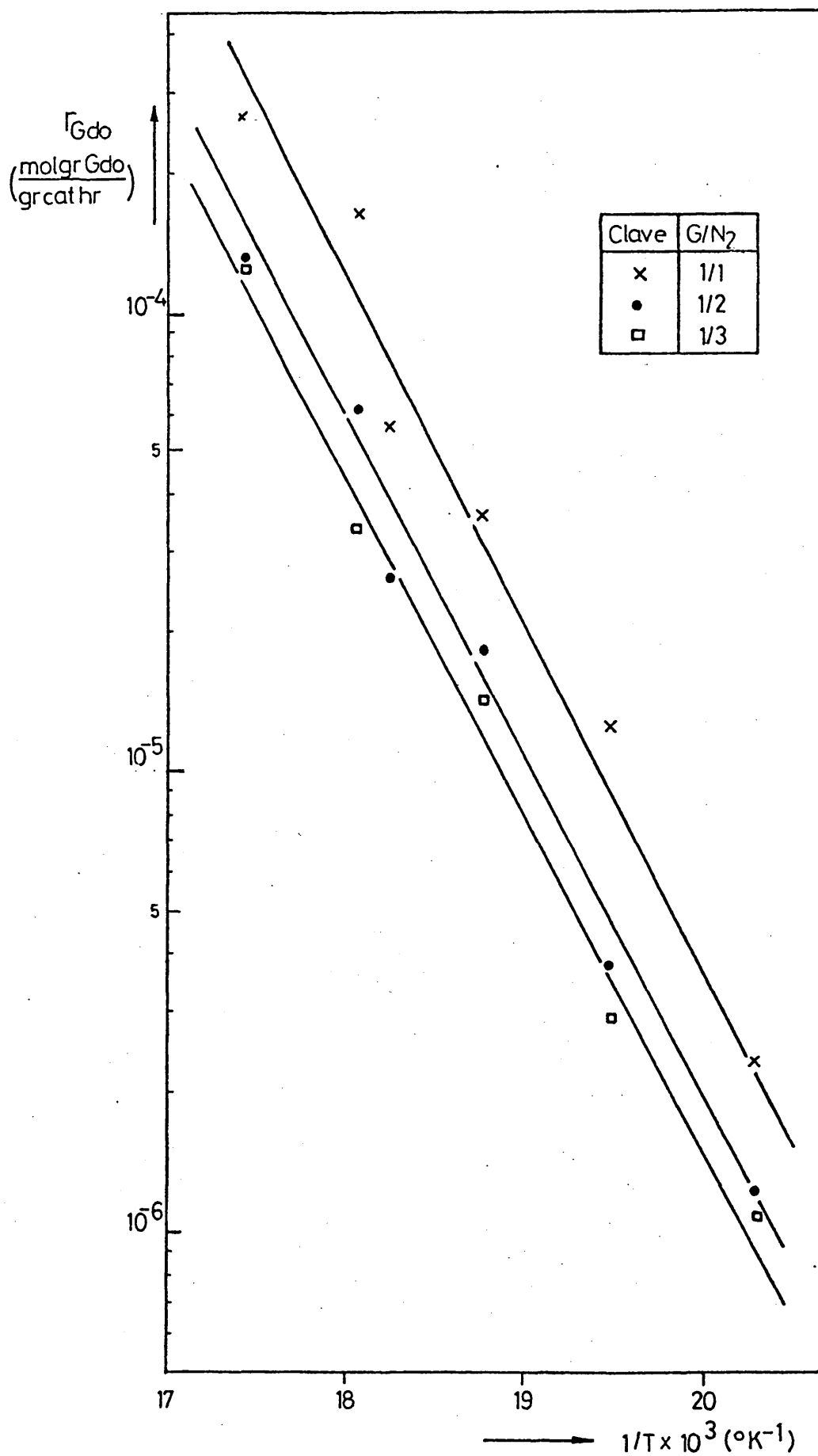


FIG. 15.—REPRESENTACION DEL log DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL GLICOLALDEHIDO vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA

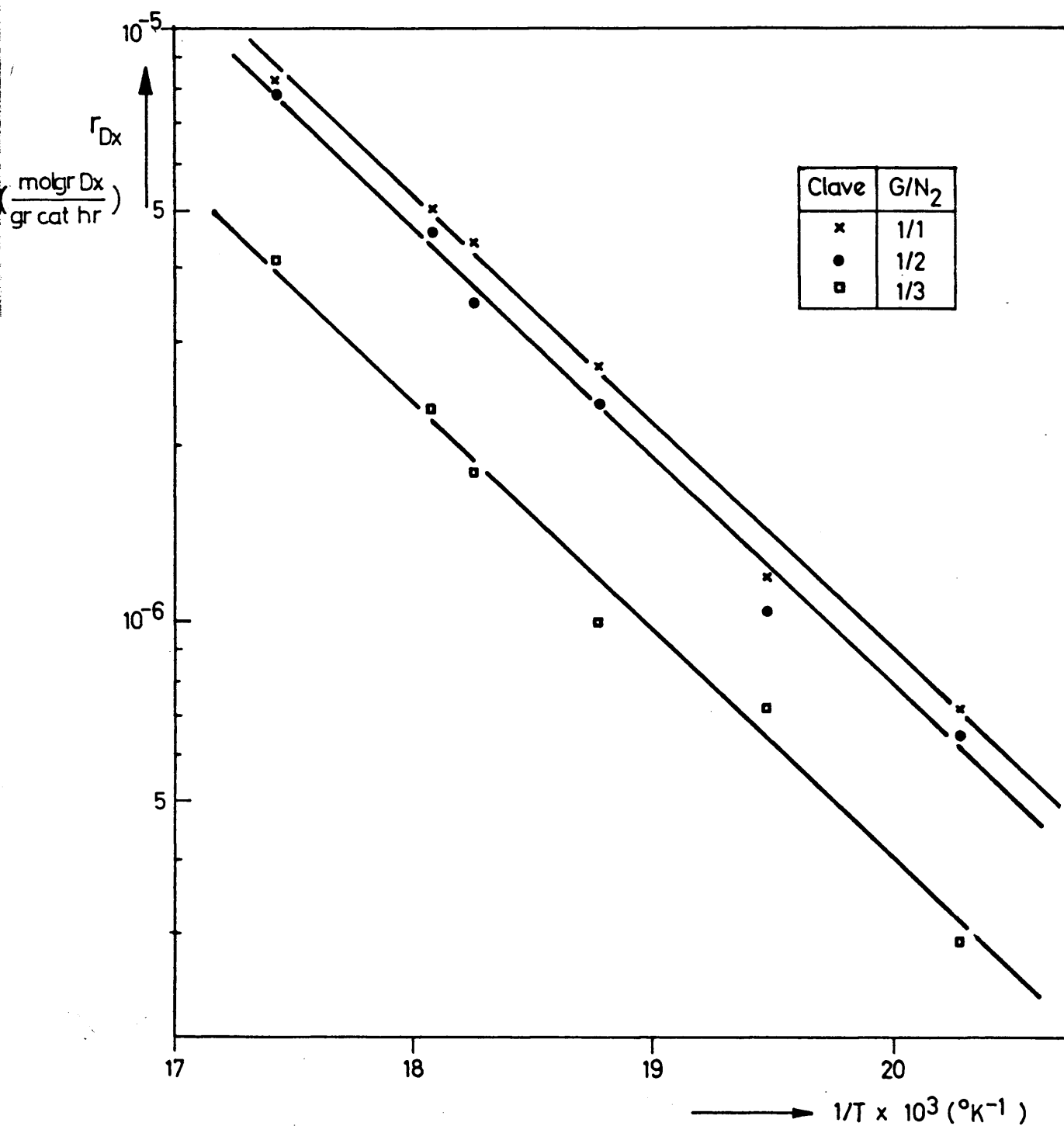


FIG. 16.- REPRESENTACION DEL log DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL DIOXANO vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA

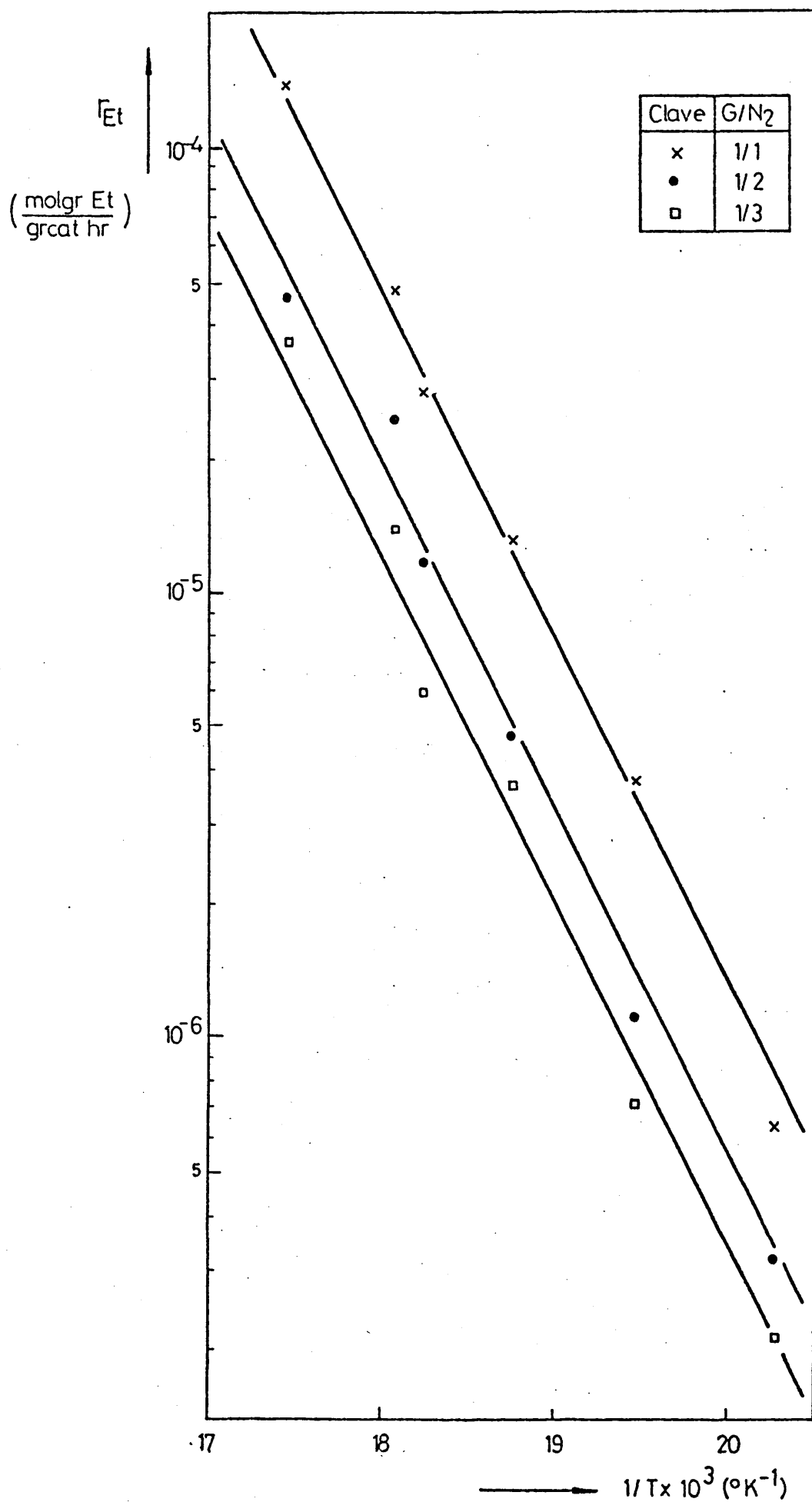


FIG. 17.— REPRESENTACION DEL log DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ETANOL vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA.

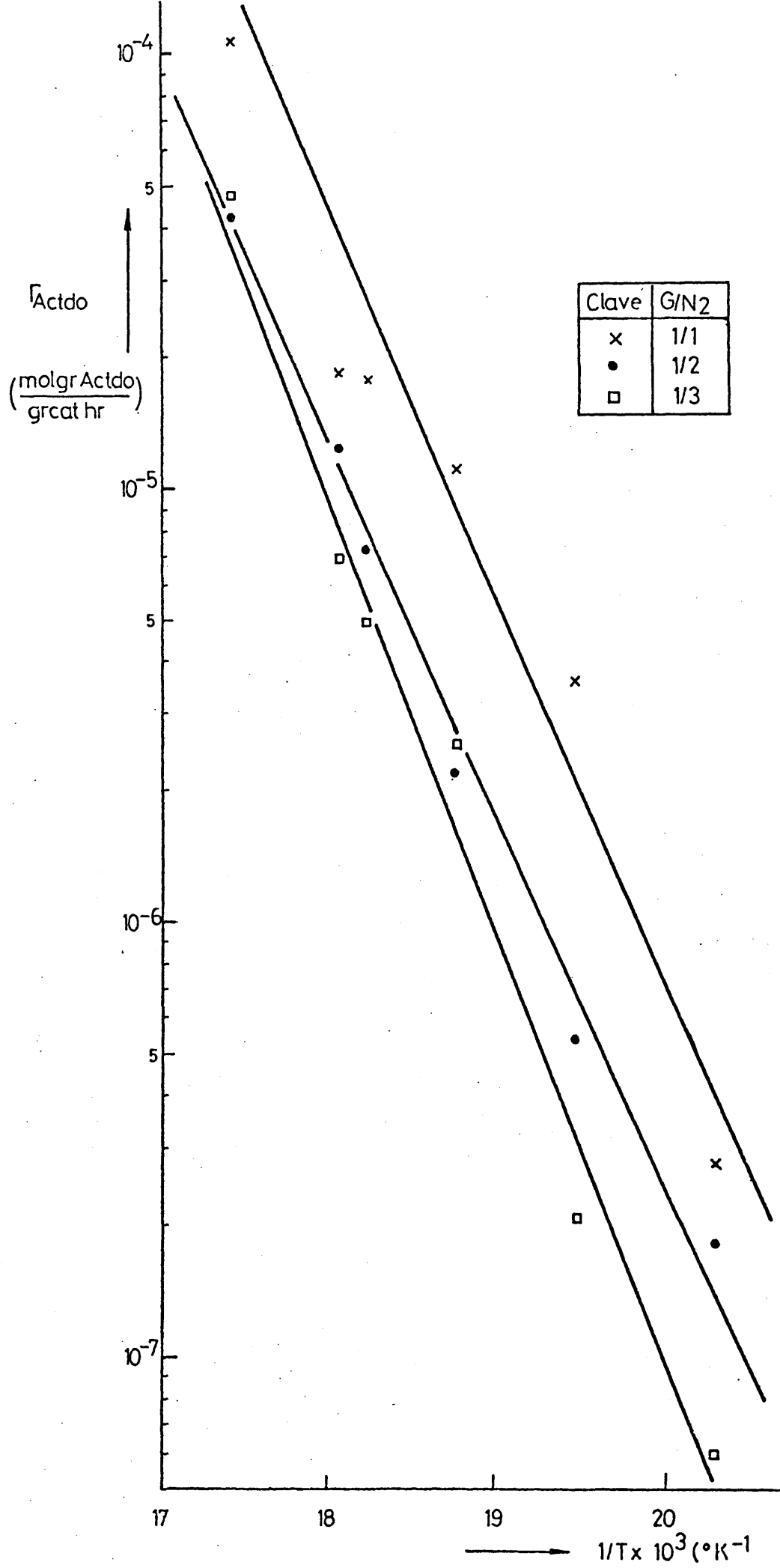


FIG.18.-REPRESENTACION DEL log DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACETALDEHIDO vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA.

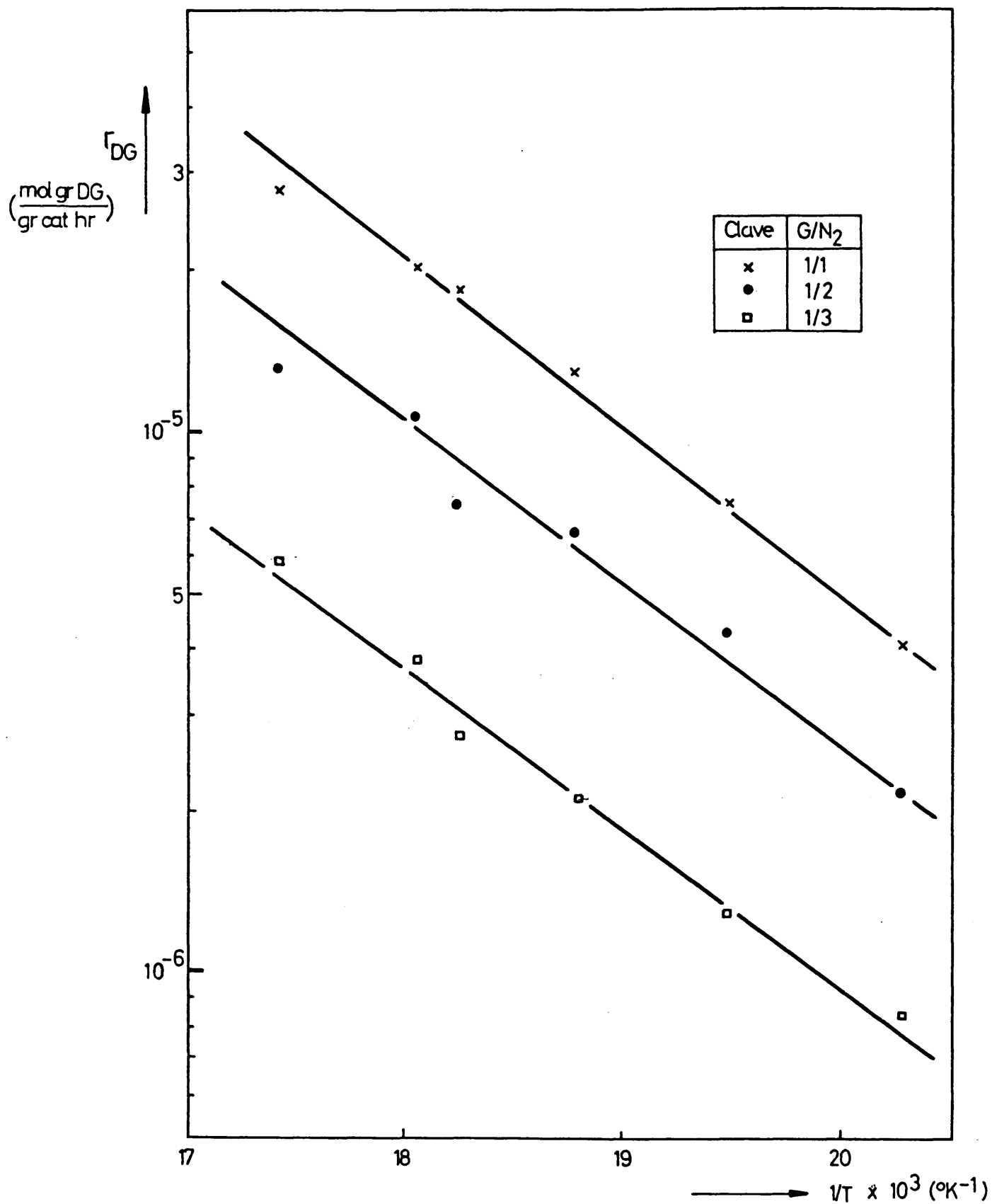


FIG. 19.- REPRESENTACION DEL log DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL DIETILENGLICOL vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA.

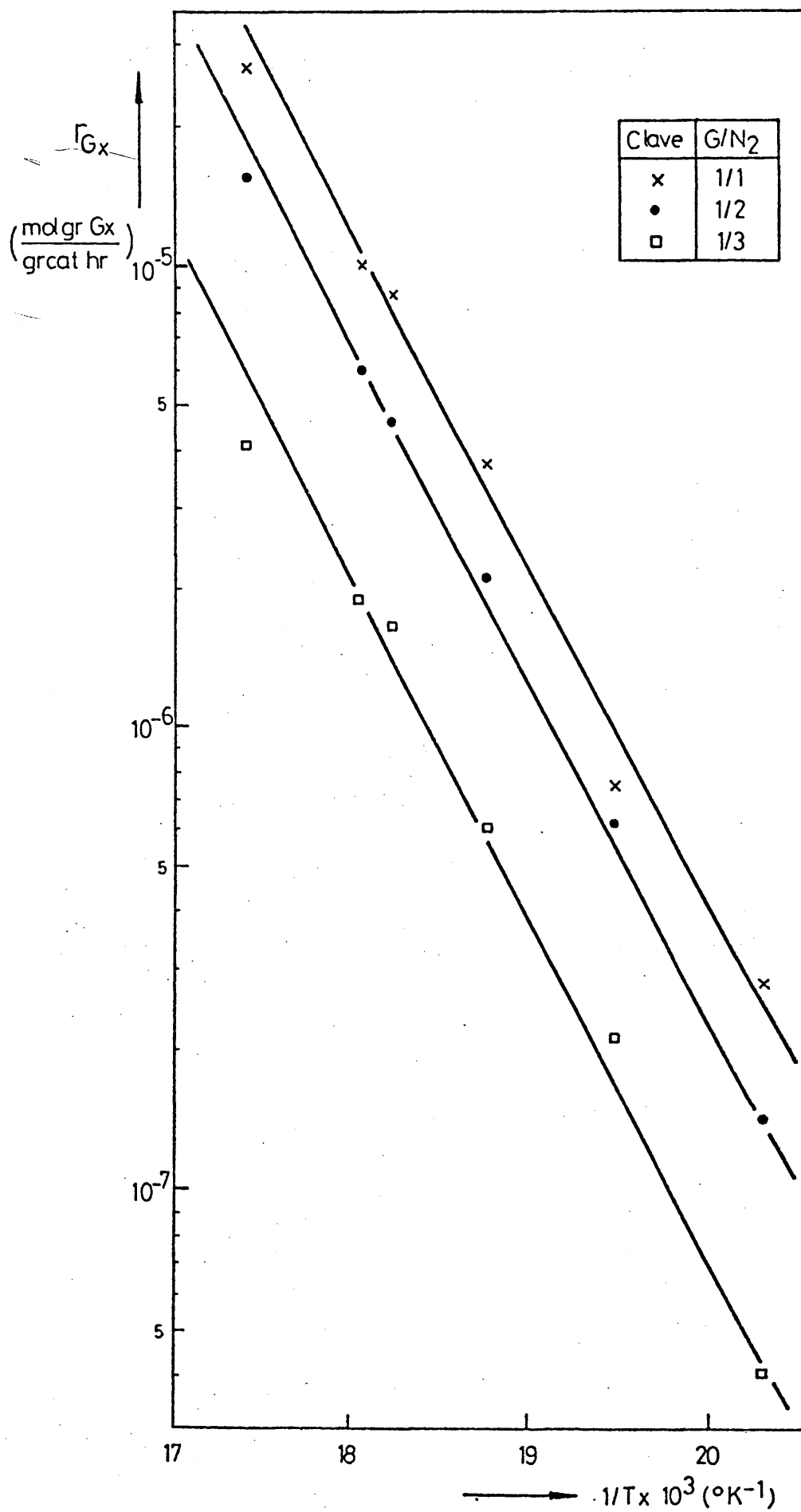


FIG. 20.-REPRESENTACION DEL log DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL GLIOXAL vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA.

TABLA 16.- Ajuste de  $(r_i)$  vs.  $1/T$  por mínimos cuadrados. Esquema de reacción en paralelo.

$(r_i)$	$G/N_2$	Coefficiente correlación	Pendiente	Media	Desv. típica
Gdo	1/1	0,984	-7.376	-7.294,7	70,5
	1/2	0,992	-7.257		
	1/3	0,996	-7.251		
Dx	1/1	0,996	-3.862	-3.891,8	27,3
	1/2	0,996	-3.898		
	1/3	0,993	-3.915,5		
Et	1/1	0,998	-8.087,5	-8.003,3	76,4
	1/2	0,994	-7.938,5		
	1/3	0,997	-7.984		
Actdo	1/1	0,997	-8.241	-8.997,7	1.050,5
	1/2	0,995	-8.555		
	1/3	0,992	-10.197		
DG	1/1	0,996	-2.990	-2.885,3	152,8
	1/2	0,985	-2.710		
	1/3	0,993	-2.956		
Gx	1/1	0,996	-7.213,5	-7.157,3	57,8
	1/2	0,999	-7.160,5		
	1/3	0,994	-7.098		



A la vista de estos resultados, observando que las velocidades de glioxal, etanol y dioxano quedaban bien ajustadas a rectas paralelas en su variación con respecto a la temperatura, y siendo algo inferior el resultado obtenido con el resto de las velocidades, se pensó en probar un esquema de reacción en el que los productos no se obtuvieran directamente a partir del etilenglicol, según el esquema seguido hasta este momento, sino que fueran tres reacciones en paralelo, compuestas cada una de ellas de dos reacciones en serie, según se muestra en la figura 21.

Si esto es así, para estudiar los pasos de etilenglicol a glicolaldehído, acetaldehído y dietilenglicol, hay que sumar al número de moles formadas de cada uno de ellos, el número de moles formadas de glioxal, etanol y dioxano, respectivamente, o lo que es lo mismo, las velocidades de reacción de estos compuestos.

De esta forma los resultados obtenidos se muestran en las figuras 22, 23 y 24 y en la tabla 17. Como puede apreciarse, resultan mejores en los tres casos indicados, por lo que el sistema de reacción propuesto (fig. 21) será el estudiado de aquí en adelante y mientras el resto de los resultados no lo contradigan.

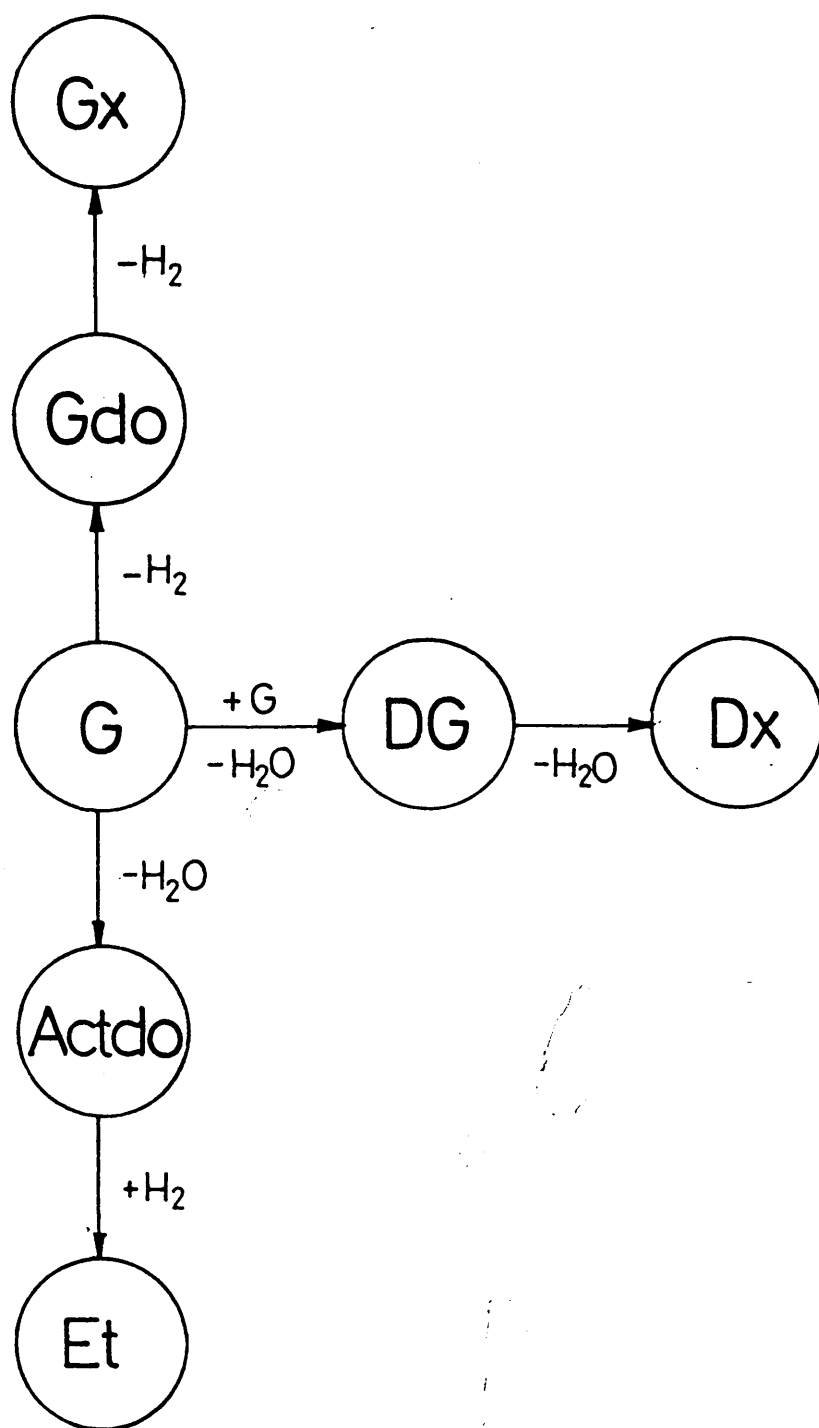


FIG. 21.-ESQUEMA CINETICO DEL PROCESO

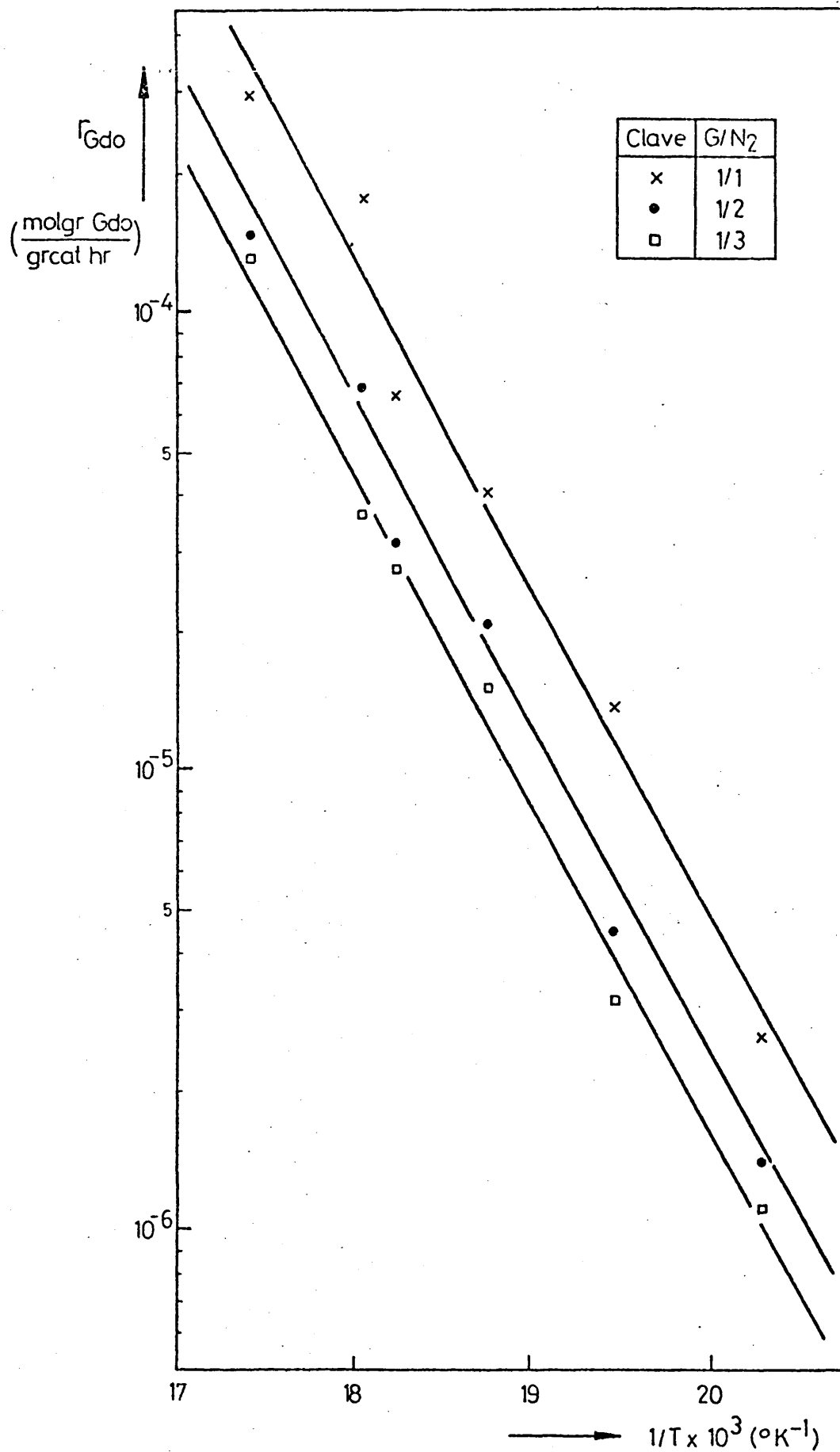


FIG.22.-REPRESENTACION DEL log DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL GLICOLALDEHIDO VS. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA.

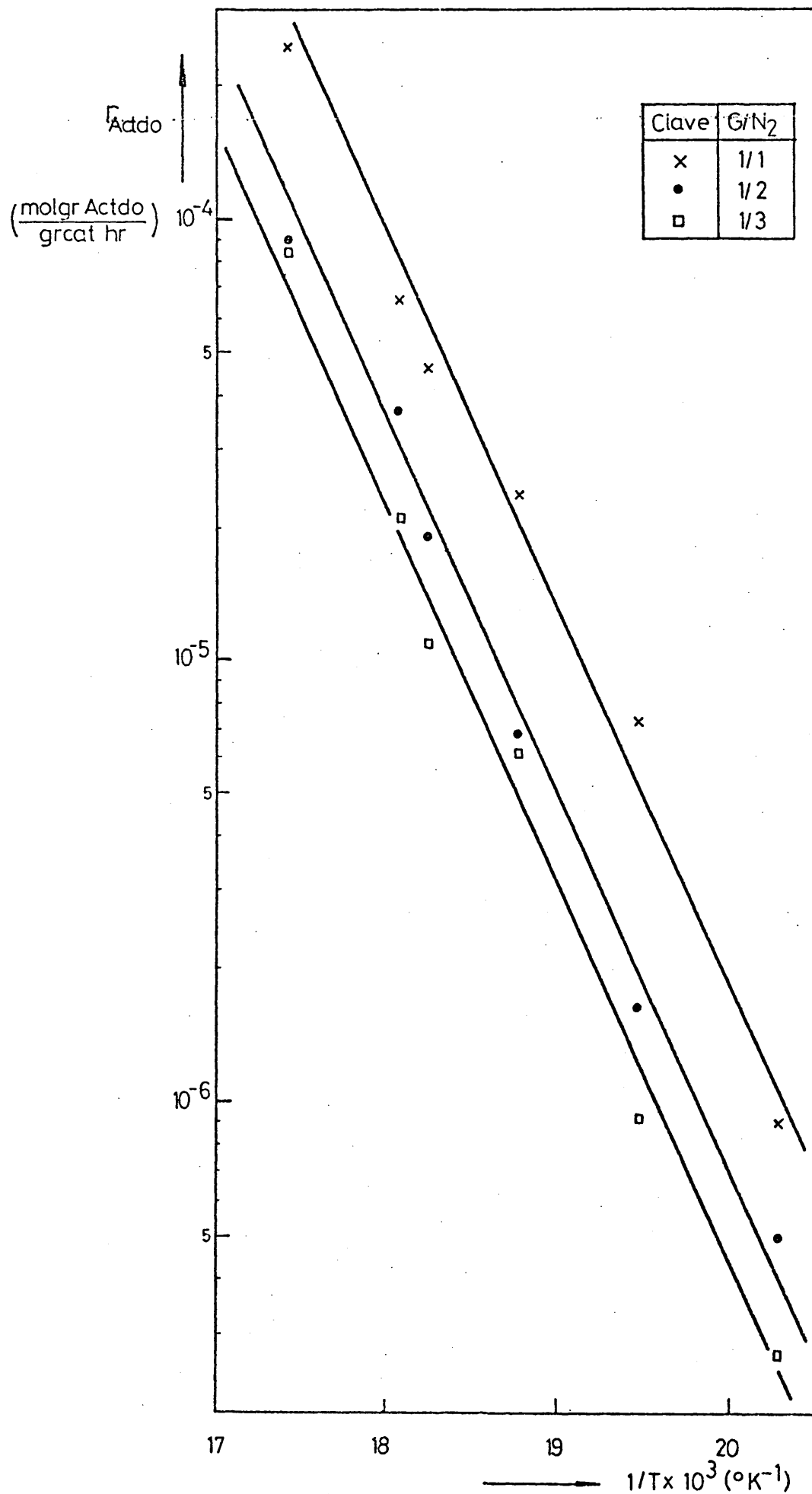


FIG.23.- REPRESENTACION DEL log DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL ACETALDEHIDO vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA.

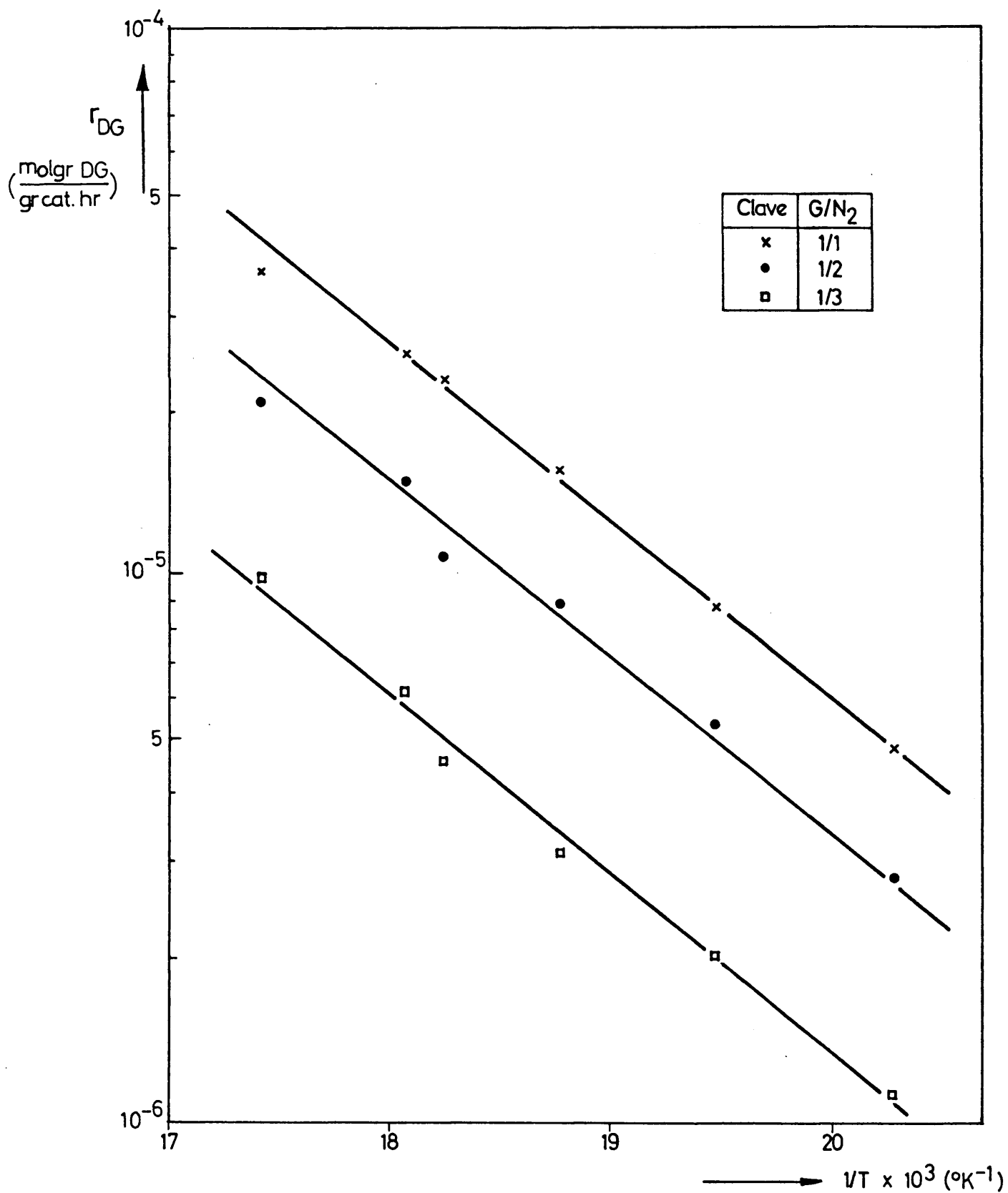


FIG. 24.- REPRESENTACION DEL log DE LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL DIETILENGLICOL vs. EL INVERSO DE LA TEMPERATURA

TABLA 17.- Ajuste de  $(r_i)$  vs.  $1/T$  por mínimos cuadrados. Esquema<sup>i</sup> de reacción en paralelo-serie

$(r_i)$	$G/N_2$	Coefficiente correlación	Pendiente	Media	Desv. típica
Gdo	1/1	0,989	-7.206	-7.226,3	19,1
	1/2	0,994	-7.229		
	1/3	0,997	-7.244		
Actdo	1/1	0,994	-8.131	-8.370,7	362,7
	1/2	0,996	-8.193		
	1/3	0,995	-8.788		
DG	1/1	0,997	-3,145	-3.154,8	118,5
	1/2	0,994	-3.041,5		
	1/3	0,996	-3.278		

A continuación se pasó al cálculo de los parámetros cinéticos de las distintas etapas diferenciadas en el esquema propuesto.

De la ecuación (26) se deduce que la ordenada en el origen de las rectas de las figuras 16, 17, 20, 22, 23 y 24, debe ser  $\log K_{O,j} \cdot \bar{P}^n$ , siendo  $\bar{P}$  la presión parcial del reaccionante, es decir, es la presión parcial de etilenglicol para el caso del glicolaldehído, acetaldehído y dietilenglicol; y la presión de cada uno de estos últimos en el caso del glioxal, etanol y dioxano, respectivamente.

Para relacionar los valores de las ordenadas en el origen con la  $\bar{P}$ , con vistas a determinar  $K_{o,j}$  y  $n$  para cada una de las reacciones, es necesario que ésta permanezca constante entre los distintos experimentos. Esto es así en lo referente a la presión media del etilenglicol en los diferentes experimentos (conversión entre el 1 y el 2%), pero no ocurre para las presiones del glicolaldehído, acetaldehído y dietilenglicol. Sin embargo, debido a la pequeña cantidad formada de estos compuestos, es posible que se pudiera correlacionar la velocidad de reacción del glicoxal, etanol y dioxano directamente con la presión parcial del etilenglicol.

Siguiendo este método de cálculo, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 18.

TABLA 18.- Ordenadas en el origen de las variaciones de las velocidades de reacción vs.  $1/T$  frente a la presión parcial media de etilenglicol.

Etapa	$G/N_2$	$\log K_{O,j} \cdot \bar{p}_G^n$	$\bar{p}_{M,G}$
G --> Gdo	1/1	9,13	0,453
	1/2	8,79	0,305
	1/3	8,66	0,229
G --> Actdo	1/1	11,01	0,453
	1/2	10,59	0,305
	1/3	10,41	0,229
G --> DG	1/1	1,09	0,453
	1/2	0,85	0,305
	1/3	0,45	0,229
Gdo --> Gx	1/1	7,93	0,453
	1/2	7,71	0,305
	1/3	7,195	0,229
Actdo --> Et	1/1	10,10	0,453
	1/2	9,70	0,305
	1/3	9,51	0,229
DG --> Dx	1/1	1,72	0,453
	1/2	1,667	0,305
	1/3	1,374	0,229



Representando el  $\log \left( K_{O,j} \bar{P}_G^n \right)$  frente al  $\log \bar{P}_{M,G'}$ , se obtuvieron los diferentes órdenes y factores de frecuencia de las distintas etapas del esquema de reacción. Las representaciones gráficas se muestran en las figuras 25 a 30, de las que se deducen los  $n$  y  $K_{O,j}$  de cada reacción, y que se resume en la tabla 19.

TABLA 19.- Parámetros cinéticos de las distintas etapas del proceso.

Etapa	Pendiente	Ordenada origen	n	$K_{O,j}$
G --> Gdo	1,9	9,805	2	$6,38 \times 10^9$
G --> Actdo	2,03	11,676	2	$4,74 \times 10^{11}$
G --> DG	2,02	1,834	2	$6,82 \times 10^1$
Gdo --> Gx	2,1	8,661	2	$4,58 \times 10^8$
Actdo --> Et	2,02	10,766	2	$5,83 \times 10^{10}$
DG --> Dx	1,08	2,123	1	$1,33 \times 10^2$

En consecuencia, ya que los datos se correlacionan adecuadamente, obteniéndose unos órdenes de reacción coherentes para las distintas etapas del proceso, la velocidad de reacción de cada uno de los productos formados puede ser descrita adecuadamente en función de la presión parcial del etilenglicol.

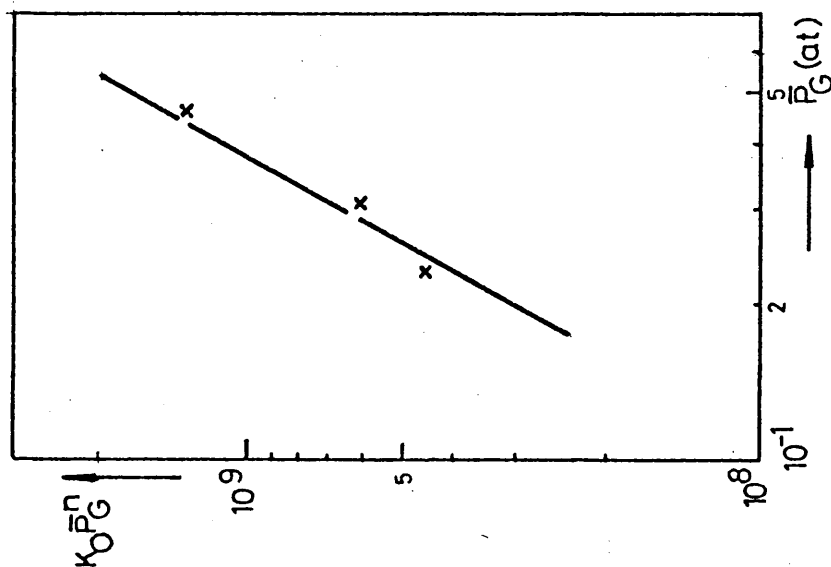


FIG.25.-PARAMETROS  
CINETICOS DE LA  
FORMACION DE  
GLICOLALDEHIDO

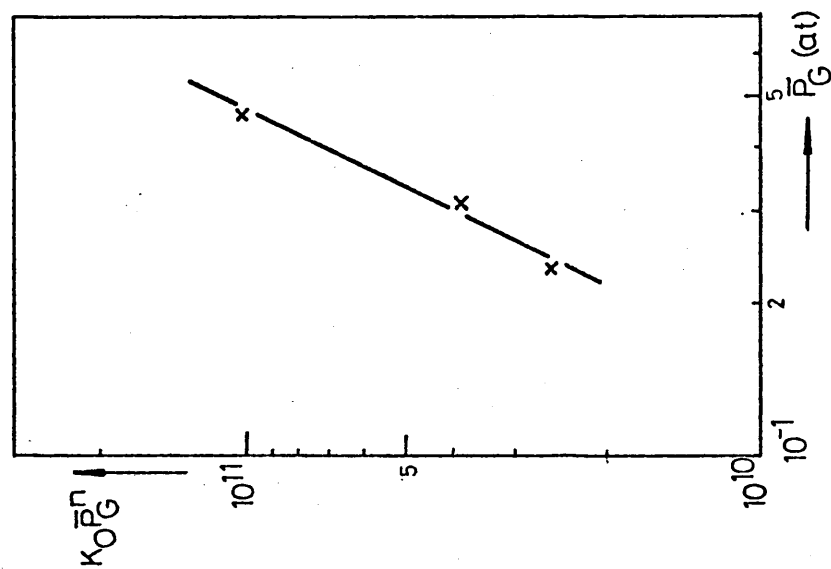


FIG.26.-PARAMETROS  
CINETICOS DE LA  
FORMACION DE  
ACETALDEHIDO

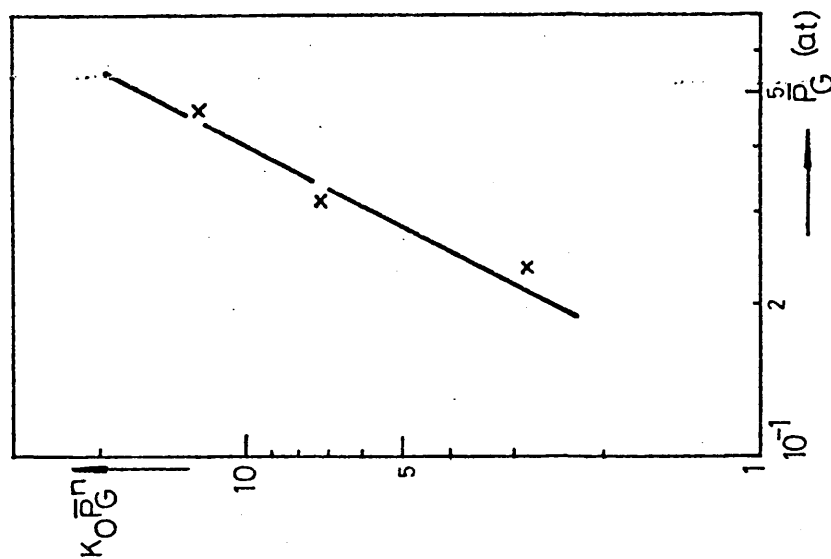


FIG.27.-PARAMETROS  
CINETICOS DE LA  
FORMACION DE  
DIETILENGLICOL.

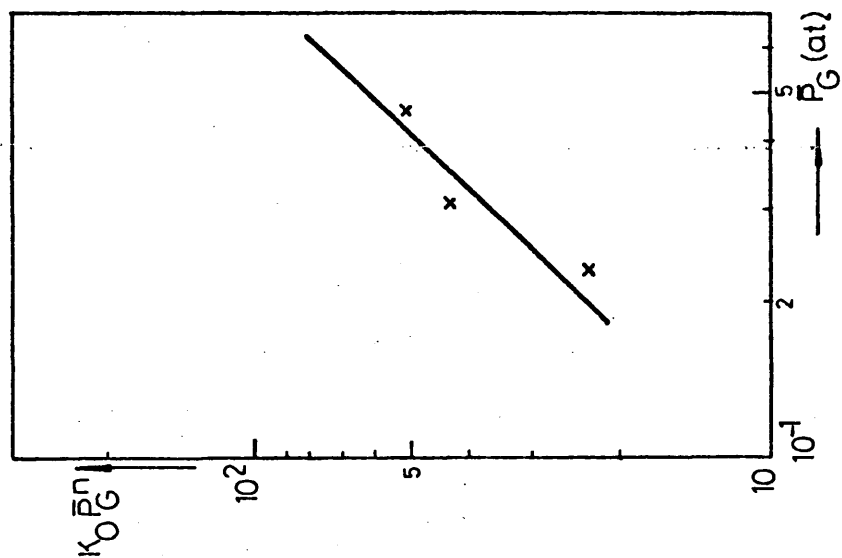
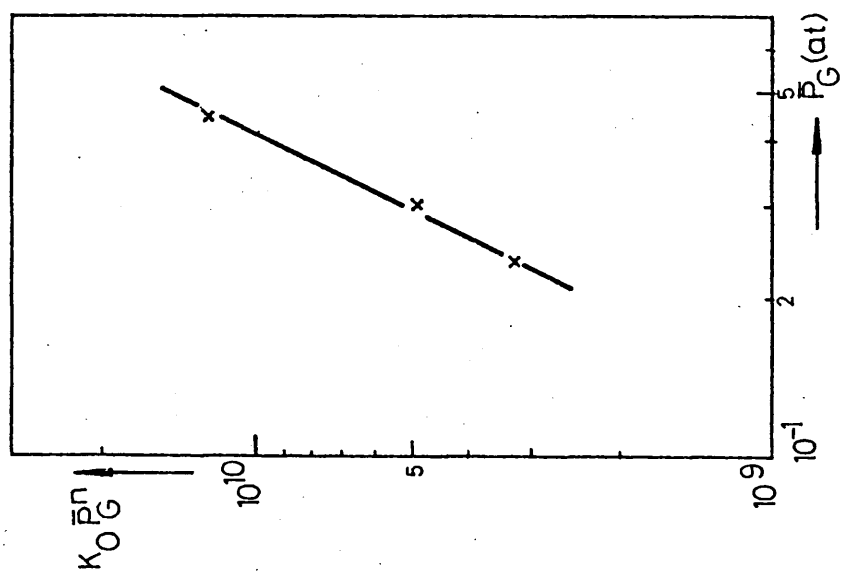
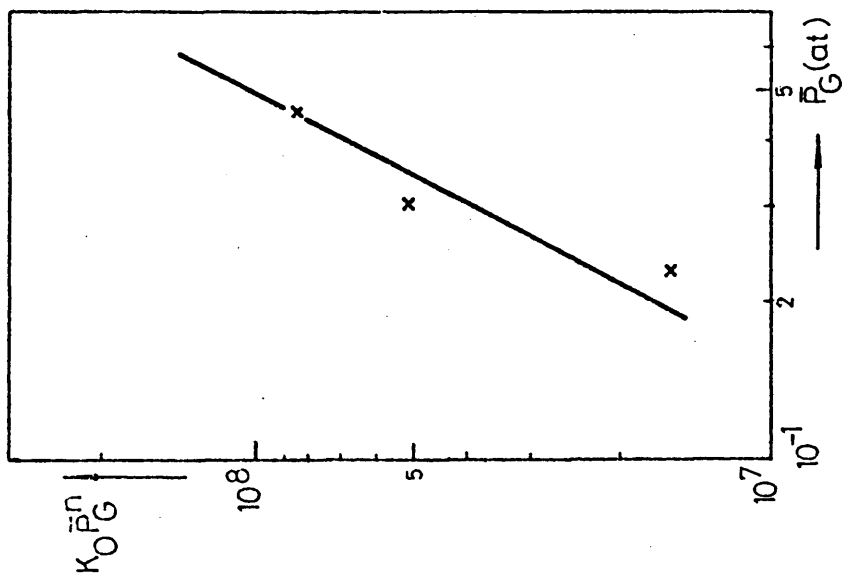


FIG.28-PARAMETROS  
CINETICOS DE LA  
FORMACION DE  
GLIOXAL

FIG.29-PARAMETROS  
CINETICOS DE LA  
FORMACION DE  
ETANOL

FIG.30-PARAMETROS  
CINETICOS DE LA  
FORMACION DE  
DIOXANO

Esta circunstancia parece poner en entredicho el esquema de reacción adoptado, descrito en la figura 21; sin embargo, se explica debido a la pequeña cantidad existente de cada compuesto intermedio de las reacciones en serie (glicolaldehído, acetaldehído y dietilenglicol), ya que es posible, y es la suposición aceptada, que el etilenglicol absorbido en el catalizador produzca estos productos intermedios, que tienen dos posibilidades, producir el compuesto en serie con él (glioxal, etanol o dioxano), o bien desorberse y abandonar el catalizador; pero no parece probable, al menos en cantidad apreciable, que el compuesto desorbido volviera a absorberse en otros centros activos reaccionando hacia el siguiente compuesto, influyendo en este caso en su cinética de formación.

Adoptado, pues, el esquema de la figura 21, en serie y paralelo, las ecuaciones cinéticas de las distintas etapas, en función de la presión parcial de etilenglicol se expresan, teniendo en cuenta el cambio de logaritmos decimales a neperianos en las pendientes, como sigue:

$$r_{\text{Gdo}} = 6,38 \times 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{16.620,5}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2 \quad (27)$$

$$r_{\text{Actdo}} = 4,74 \times 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{19.256,6}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2 \quad (28)$$

$$r_{\text{DG}} = 6,82 \times 10^1 \cdot \exp\left(-\frac{7.256}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2 \quad (29)$$

$$r_{Gx} = 4,58 \times 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{16.461,8}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2 \quad (30)$$

$$r_{Et} = 5,83 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{18.407,6}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2 \quad (31)$$

$$r_{Dx} = 1,33 \times 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{8.951,1}{T}\right) \cdot \bar{P}_G \quad (32)$$

Con estas ecuaciones cinéticas se recalcularon las velocidades de formación de los distintos compuestos, en las mismas condiciones que las obtenidas experimentalmente. La relación entre las velocidades encontradas experimentalmente y las calculadas se muestran en la figura 31. La representación se ha realizado en escala logarítmica por el amplio intervalo de valores de velocidades de reacción.

La concordancia entre unos valores y otros resulta aceptable, encontrándose las diferencias dentro del posible error experimental.

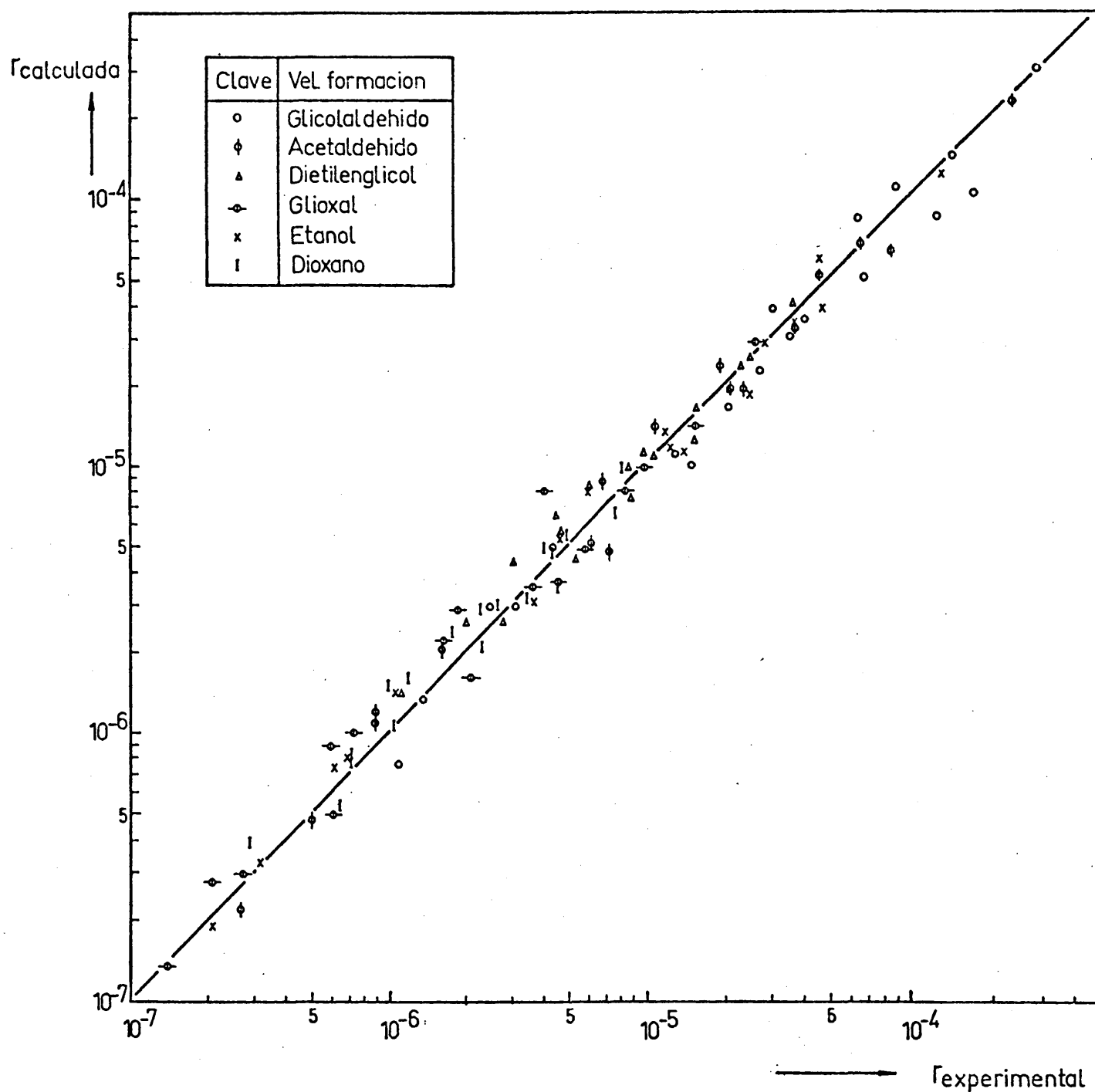


FIG. 31.-COMPARACION ENTRE LAS VELOCIDADES DE REACCION EXPERIMENTALES Y CALCULADAS POR LAS ECUACIONES CINETICAS.

## 5. ESTUDIO TERMICO DEL LECHO

## 5.- ESTUDIO TERMICO DEL LECHO

El diseño de reactores de lecho fijo necesita de un conocimiento detallado y preciso de los fenómenos térmicos que van a tener lugar en su interior.

Dependiendo del modelo adoptado para su diseño se necesitará disponer de distinta información.

Así, para un modelo homogéneo, es necesario conocer, según el método más generalizado de tratamiento, la conductividad térmica efectiva del lecho, mientras que si se adopta un modelo heterogéneo, es preciso además, utilizar la conductividad térmica efectiva de las partículas catalíticas y el coeficiente de transmisión de calor en la película de gas alrededor de la partícula.

El concepto de conductividad térmica efectiva de lecho surge de considerar el conjunto de sólido y fluido como un único sólido hipotético en que la transferencia de calor se realiza únicamente por el mecanismo de conducción; por otra parte, también se suele considerar la transferencia de calor sólo en dirección radial, pues la contribución de este mecanismo al global de la transmisión en dirección axial puede ser despreciada en la mayor parte de los casos (salvo a Re muy bajos).

Con este modelo, el balance de calor en un elemento diferencial del lecho toma la forma:



$$-G C_p \frac{\delta T}{\delta Z} + K_e \left( -\frac{1}{R} \frac{\delta T}{\delta R} + \frac{\delta^2 T}{\delta R^2} \right) + \frac{\delta K_e}{\delta R} \frac{\delta T}{\delta R} = 0 \quad (33)$$

en ausencia de calor generado por reacción química. Haciendo, además, la suposición de que  $K_e$  es constante con la posición radial, se obtiene:

$$-G C_p \frac{\delta T}{\delta Z} + K_e \left( -\frac{1}{R} \frac{\delta T}{\delta R} + \frac{\delta^2 T}{\delta R^2} \right) = 0 \quad (34)$$

La conductividad térmica de partículas catalíticas es uno de los coeficientes de transporte que determinan la distribución de temperaturas en el interior de las mismas. La transmisión de calor en el interior de las partículas catalíticas ha sido mucho menos estudiada que la transferencia en lechos catalíticos, si bien ambos fenómenos guardan una apreciable similitud.

En la presente investigación se hará uso de esta magnitud en el estudio difusional en el interior de las partículas catalíticas.

### 5.1.- CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA DE LECHO

Las primeras medidas experimentales de la conductividad térmica en lechos fijos se dirigieron

según dos líneas de investigación, encaminadas a resolver diferentes problemas.

En una de ellas, se abordó el estudio de lechos como intercambiadores de calor<sup>51,52</sup>, midiendo únicamente las temperaturas del fluido a la entrada y a la salida del lecho y la temperatura de la pared, correlacionando los resultados en función del coeficiente de transmisión de calor en la pared o de la conductividad térmica efectiva global,  $K_{eo}$ .

La otra línea de investigación trataba de obtener datos capaces de ser usados en el diseño de lechos fijos como reactores catalíticos<sup>53,54,55</sup>. Para ello es necesario medir la distribución de temperaturas en el interior del lecho. Los resultados fueron dados en términos de la conductividad térmica efectiva de lecho, considerada como un valor constante a lo largo del radio del lecho, utilizando la ecuación (34) para calcularla.

Algunos autores<sup>54</sup> notaron una gran resistencia a la transmisión de calor en las cercanías de la pared del lecho, lo que supone una disminución apreciable de la conductividad térmica, necesitando para correlacionar los datos el uso de una  $K_e$  constante con el radio y un coeficiente de transmisión de calor en la pared.

Otros autores<sup>53,55,56</sup> abordaron el problema considerando que  $K_e$  varía de una forma continua con el radio del lecho (empleo de la ecuación (33)), encontrando, además de una disminución notable cerca de

la pared, un valor máximo entre el centro y la pared del lecho, variaciones análogas a las observadas en investigaciones anteriores<sup>57</sup> para la velocidad másica del fluido. En consecuencia, cabe suponer que la variación de  $K_e$  es debida precisamente al perfil de velocidad que se da en el lecho relleno; así lo hace notar Smith<sup>58</sup>, demostrando, con dos ejemplos prácticos, que la variación de  $K_e$  con el radio del lecho es muy pequeña cuando se calcula teniendo en cuenta las diferentes velocidades másicas del fluido en función de dicho radio.

Las investigaciones experimentales desarrolladas, con ser abundante, sólo cubrían unos pocos materiales utilizados comúnmente como catalizadores (principalmente alúmina y celite), por esta razón los siguientes trabajos se encaminaron a tratar de predecir la conductividad térmica efectiva de un lecho.

Debido a los numerosos mecanismos de transferencia térmica que toman lugar en un lecho gas-sólido,  $K_e$  no es una conductividad térmica ordinaria sino una propiedad del lecho que depende de un gran número de variables, tales como el caudal del gas, diámetro de la partícula del sólido, porosidad del lecho, conductividad térmica real del gas y del sólido y el nivel de temperatura. Por esta razón, la técnica elegida, en principio, para desarrollar métodos de predicción de  $K_e$  fue dividirla en contribuciones separadas, cada una correspondiente a un mecanismo de transferencia térmica. Este procedimiento ha evolucionado a través de diversas extensiones<sup>57,53,55</sup> hasta un detallado método<sup>59</sup> que tiene en cuenta todas las variables mencionadas anteriormente.

Posteriormente, se desarrolló otro método de predicción de  $K_e$ , basado sobre una idea de Ranz<sup>60</sup>, dividiendo la conductividad en dos contribuciones, una la del lecho con fluido estancado, sin movimiento, y otra por mezcla radial del fluido en movimiento.

$$K_e = K_e^O + (K_e)_{tr} \quad (35)$$

la técnica de medida experimental de  $K_e^O$  está suficientemente descrita en la bibliografía<sup>61</sup>, no obstante, con el fin de predecir  $K_e$  sin necesidad de medidas experimentales se han desarrollado métodos de predicción de  $K_e^O$ <sup>61,62,63</sup> en función de las conductividades del gas y del sólido, de la porosidad del lecho y de parámetros geométricos del mismo (cuya estimación se desarrolla a lo largo de la bibliografía citada).

El término  $(K_e)_{tr}$  se correlaciona en función de números adimensionales y de parámetros propios del sistema<sup>61,64</sup>.

La última tendencia en el estudio térmico de lechos fijos se centra en el estudio de la variación axial de la conductividad térmica efectiva<sup>65,66,67</sup>. Así mismo se está prestando una creciente atención a la conductividad térmica de las partículas de catalizador, por diferentes métodos, experimentales<sup>68,69,70</sup> y de predicción a partir de propiedades del sistema<sup>71,72</sup>.

En los siguientes apartados se va a proceder a la descripción de las medidas experimentales y predicciones teóricas de las magnitudes comentadas anteriormente para el catalizador de óxido de zinc, de amplia utilización industrial, con el doble fin de aportar datos experimentales de dicho sistema y de comprobar los métodos teóricos de predicción para el mismo.

#### 5.1.1.- MEDIDA EXPERIMENTAL DE $K_e$

Para la medida experimental de  $K_e$  se montó la instalación descrita en el apartado 2.2.

Se realizaron diferentes experimentos variando las siguientes magnitudes:

- Diámetro de partícula de óxido de zinc.
- Velocidad másica del fluido (nitrógeno).
- Nivel de temperatura en el lecho.

##### 5.1.1.1.- Resultados experimentales

Los resultados obtenidos en los distintos experimentos, junto con las condiciones de operación de los mismos, se muestran en las tablas 20, 21 y 22.

Como puede apreciarse en ellas, para la menor de las velocidades de gas y el máximo nivel de temperatura no se obtienen valores debido al reblandamiento del precalentador de vidrio que se observó en estas condiciones.

TABLA 20.- Medidas experimentales de la distribución de temperaturas en el lecho.  $D_p = 410 \mu$  ( $-500 + 320 \mu$ ).

$\bar{T} (^{\circ}\text{C})$	$G \left[ \frac{g}{\text{cm}^2 \cdot \text{seg}} \right]$	0,032			0,044			0,063			0,079		
	$\frac{z}{(\text{cm})}$	$R/R_o$											
		0,9	0,5	0	0,9	0,5	0	0,9	0,5	0	0,9	0,5	0
103	3,3 8,8 14,0	115 97	101 108 89		120 102	104 110 100		112 99	101 109 97		106 98	99 104 97	
134	3,3 8,8 14,0	147 125	128 136 124		144 126	130 136 126		147 129	135 143 127		145 131	135 142 128	
180	3,3 8,8 14,0	196 160	168 180 147		197 167	181 183 164		188 165	174 184 164		189 165	171 179 163	
212	3,3 8,8 14,0	228 196	199 208 180		226 198	204 216 192		226 202	206 221 200		226 205	206 217 200	
285	3,3 8,8 14,0	---	---	---	252	256 248	282	309	274 272	301	270	272 268	298

TABLA 21.- Medidas experimentales de la distribución de temperaturas en el lecho.  $D_p = 650 \mu$  ( $-800 + 500 \mu$ ).

$T(^{\circ}C)$	$G \left( \frac{g}{cm^2 \cdot seg} \right)$		0,032			0,044			0,063			0,079		
	$\frac{z}{(cm)}$	$\frac{R/R_o}{}$	0,9	0,5	0	0,9	0,5	0	0,9	0,5	0	0,9	0,5	0
102	3,3 8,8 14,0		98	119 106 92	106	101	111 107 99	109	100	105 101 97	103	99	107 89 85	103
133	3,3 8,8 14,0		117	143 131 110	131	126	140 136 126	136	129	143 134 127	140	125	135 125 123	133
180	3,3 8,8 14,0		168	201 182 156	184	168	194 178 141	183	189	188 178 161	183	174	195 187 170	190
212	3,3 8,8 14,0		203	227 211 187	220	191	211 200 187	201	196	216 200 193	214	196	224 198 194	222
285	3,3 8,8 14,0		---	---	---	288	302 280 268	284	281	303 274 241	285	282	305 278 250	285

TABLA 22.- Medidas experimentales de la distribución de temperaturas en el lecho.  $D_p = 1.025 \mu$  ( $-1.250 + 800 \mu$ ).

$\bar{T}(^{\circ}\text{C})$	$G \left( \frac{g}{\text{cm}^2 \cdot \text{seg}} \right)$	0,032			0,044			0,063			0,075		
	$\frac{z}{\text{(cm)}} \quad \frac{R/R_0}{\text{---}}$	0,9	0,5	0	0,9	0,5	0	0,9	0,5	0	0,9	0,5	0
103	3,3 8,8 14,0	99	114 102 88	104	96	109 102 89	104	102	109 105 98	106	100	109 105 99	105
132	3,3 8,8 14,0	123	145 133 110	134	129	148 138 123	138	131	143 137 127	138	128	140 137 126	137
182	3,3 8,8 14,0	177	209 189 145	189	176	204 190 169	193	177	194 185 170	186	170	187 180 168	181
218	3,3 8,8 14,0	206	248 221 184	221	204	246 226 199	228	214	233 228 206	229	211	232 224 206	225
292	3,3 8,8 14,0	---	---	---	275	327 303 263	307	273	317 297 269	300	294	307 288 278	289



### 5.1.1.2.- Interpretación de los resultados experimentales

El cálculo de la conductividad térmica efectiva de lecho se realizó utilizando la ecuación (34), con las suposiciones que lleva implícitas y que fueron anteriormente comentadas.

Los valores de  $\delta T / \delta Z$  se evaluaron gráficamente para  $Z = 8,8$  cm, que es la profundidad de lecho a la que se dispone de valores de  $\delta T / \delta (R/R_0)$ , que a su vez fue calculada de forma análoga para  $R/R_0 = 0,5$ , valor del radio a que se conoce la distribución de temperaturas en función de la profundidad de lecho.

Los valores de  $\delta T / \delta R$  se obtienen según la siguiente relación:

$$\frac{\delta T}{\delta R} = \frac{1}{R_0} \frac{\delta T}{\delta (R/R_0)} \quad (36)$$

Para obtener las derivadas segundas, se representan los valores de  $\delta T / \delta (R/R_0)$  vs.  $(R/R_0)$ , evaluándose las derivadas segundas gráficamente, para posteriormente aplicar:

$$\frac{\delta^2 T}{\delta R^2} = \frac{1}{R_0} \frac{\delta^2 T}{\delta (R/R_0)^2} \quad (37)$$

El valor específico del nitrógeno sigue la siguiente ley con la temperatura<sup>50</sup>:

$$C_p = 0,232 + 3,57 \times 10^{-5} T \quad (38)$$

Con las anteriores magnitudes evaluadas se procedió al cálculo de  $K_e$ . Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 23.

TABLA 23.- Valores calculados experimentalmente de  $K_e$  (cal. $10^{-4}$ /cm.seg. $^{\circ}$ K).

$D_p \times 10^2$ (cm)	$G \left( \frac{g}{cm^2 \cdot seg} \right)$ $\bar{T} (^{\circ}K) \swarrow \searrow$	0,032	0,044	0,063	0,079
4,1	376	8,8	6,8	8,7	14,7
	407	4,9	8,8	8,1	16,2
	447	6,3	11,0	12,2	18,4
	481	10,3	10,6	7,0	22,4
	552	--	4,8	15,1	13,8
6,5	375	6,3	5,5	7,8	V.D.
	403	5,8	4,8	12,9	5,1
	451	8,8	16,6	V.D.	V.D.
	478	10,3	10,1	9,9	7,6
	550	--	V.D.	V.D.	V.D.
10,25	376	6,9	8,6	14,5	9,9
	406	8,6	6,7	13,3	10,3
	455	14,2	7,6	10,9	9,9
	493	9,5	10,8	11,8	11,2
	565	--	8,4	16,3	V.D.

V.D.: Valor desechado.

### 5.1.2.- ESTIMACION TEORICA DE $K_e$

La predicción de la conductividad térmica efectiva del lecho se ha realizado por los dos métodos comentados en el apartado 5.1., y a continuación se muestran los resultados obtenidos con cada uno de ellos.

#### 5.1.2.1.- Método de contribuciones por mecanismos

Argo y Smith<sup>59</sup> propusieron un método de predicción de la conductividad térmica efectiva de un lecho fijo sumando la contribución de cada mecanismo por cada uno de los cuales se transmite radialmente el calor en el interior del lecho.

La velocidad de transferencia de calor en el lecho la suponen obtenida como suma de la velocidad de transferencia en el relleno más la que tiene lugar en el fluido:

$$q_{\text{lecho}} = q_{\text{vacío}} + q_{\text{sólido}} = -K_e \frac{\delta T}{\delta R} \quad (39)$$

A su vez, dividiendo estas velocidades en la aportada por las diferentes mecanismos de transmisión, obtienen:

$$q_{\text{vacío}} = -\epsilon (K_t + K_{td} + K_r) \frac{\delta T}{\delta R} \quad (40)$$

$$q_{\text{sólido}} = -(1-\epsilon) K_{\text{ser}} \frac{\delta T}{\delta R} \quad (41)$$

por lo que:

$$K_e = \epsilon (K_t + K_{td} + K_r) + (1-\epsilon) K_{\text{ser}} \quad (42)$$

$K_t$ : Es la conductividad térmica molecular del fluido, cuyo valor puede encontrarse en bibliografía o estimarse según se indica en el Apéndice B. En el presente estudio, el valor correspondiente para el nitrógeno es<sup>73</sup>:

$$K_t = 3,122 \times 10^{-5} \cdot T - 7 \times 10^{-9} \cdot T \quad (\text{Btu/hr.ft.}^\circ\text{R}) \quad (43)$$

$K_{td}$ : Singer y Wilhelm<sup>51</sup> la correlacionan con datos de transferencia de materia, suponiendo:

$$Pe_H = Pe_M \quad (44)$$

con lo que:

$$K_{td} = \frac{D_p \cdot C_p \cdot G}{\epsilon \cdot Pe_M} \quad (45)$$

Diversos autores<sup>74,75</sup> han relacionado el  $Pe_M$  y el  $Re$ .

En general, se ha observado que la magnitud  $Pe_M / \left[ 1 + 19,4 (D_p/D_T)^2 \right]$  varía poco con  $Re$ .

En el presente trabajo se ha estimado esta cantidad en un valor de 8, constante con el  $Re$ .

$K_{td}$  puede variar significativamente con la posición radial dentro del lecho. Sin embargo, su valor se estima constante en el presente método.

$K_r$ : La contribución a la transmisión de calor por el mecanismo de radiación varía con el nivel de temperatura, y si los gradientes son importantes variará con el radio del lecho. Sin embargo, en los niveles de temperatura en que se va a trabajar en este caso, la contribución de este mecanismo es de suponer que es muy pequeña.

Para emisividades menores que la unidad viene dada por<sup>57</sup>:

$$K_r = 0,692 \frac{\nu}{2-\nu} D_p \frac{T^3}{100^4} \quad (46)$$

Siendo  $T$  la temperatura media del lecho en  $^{\circ}R$ , y  $K_r$  viene dada en  $Btu/hr.ft.^{\circ}R$ .

$K_{ser}$ : La transferencia de calor en el relleno sólido se realiza a su vez por diversos mecanismos de transmisión. Los problemas matemáticos encontrados al abordar su cálculo hace adoptar a Smith y Argo una serie de suposiciones en su desarrollo, y tras plantear un balance de calor en un elemento diferencial del lecho, obtienen:

$$K_{ser} = \frac{h \cdot K_s \cdot D_p}{2 \cdot K_s + h \cdot D_p} \quad (47)$$

El coeficiente de transmisión de calor,  $h$ , se calcula a su vez como:

$$h = h_c + h_r + h_p \quad (48)$$

$h_c$  puede predecirse por las correlaciones de Hougen y Wilkie<sup>76</sup> y Hougen, Gamson y Thodos<sup>77</sup>:

$$\left( \frac{h_c}{C_p \cdot G} \right) \left( \frac{C_p \cdot \mu}{K_t} \right)^{2/3} = 1,95 \left( \frac{D_p \cdot G}{\mu} \right)^{-0,51} \quad (Re < 350) \quad (49)$$

$$\left( \frac{h_c}{C_p \cdot G} \right) \left( \frac{C_p}{K_t} \right)^{2/3} = 1,06 \left( \frac{D_p \cdot G}{\mu} \right)^{-0,41} \quad (Re > 350) \quad (50)$$

$h_r$  y  $h_p$  vienen dados por:

$$h_r = \frac{K_r (2K_s + h.D_p)}{D_p \cdot K_s} \quad (51)$$

$$h_p = \frac{K_p (2K_s + h.D_p)}{D_p \cdot K_s} \quad (52)$$

$K_p$  viene dada según Wilhelm y col.<sup>78</sup> por:

$$\log K_p = -11,76 + 0,0129 \frac{K_s}{\mu} \quad (53)$$

estando expresadas ambas conductividades en Btu/hr.ft.°F.

Como puede apreciarse, es necesario conocer  $h$  para calcular  $h_r$  y  $h_p$ , que a su vez son necesarias para estimar  $h$ , por lo tanto, el método de cálculo de  $h$  debe ser iterativo partiendo de un valor supuesto.

La conductividad del óxido de zinc viene dada por<sup>73</sup>:

$$K_s = 15,2667 - 0,017 T \text{ (Btu/hr.ft.°F)} \quad (54)$$

estando expresada  $T$  en °F.

Con el desarrollo y los datos citados anteriormente se realizó un programa de cálculo en FORTRAN IV para un programador digital, cuyo organigrama se muestra en la figura 32, y su listado completo se da en el Apéndice A.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 24.

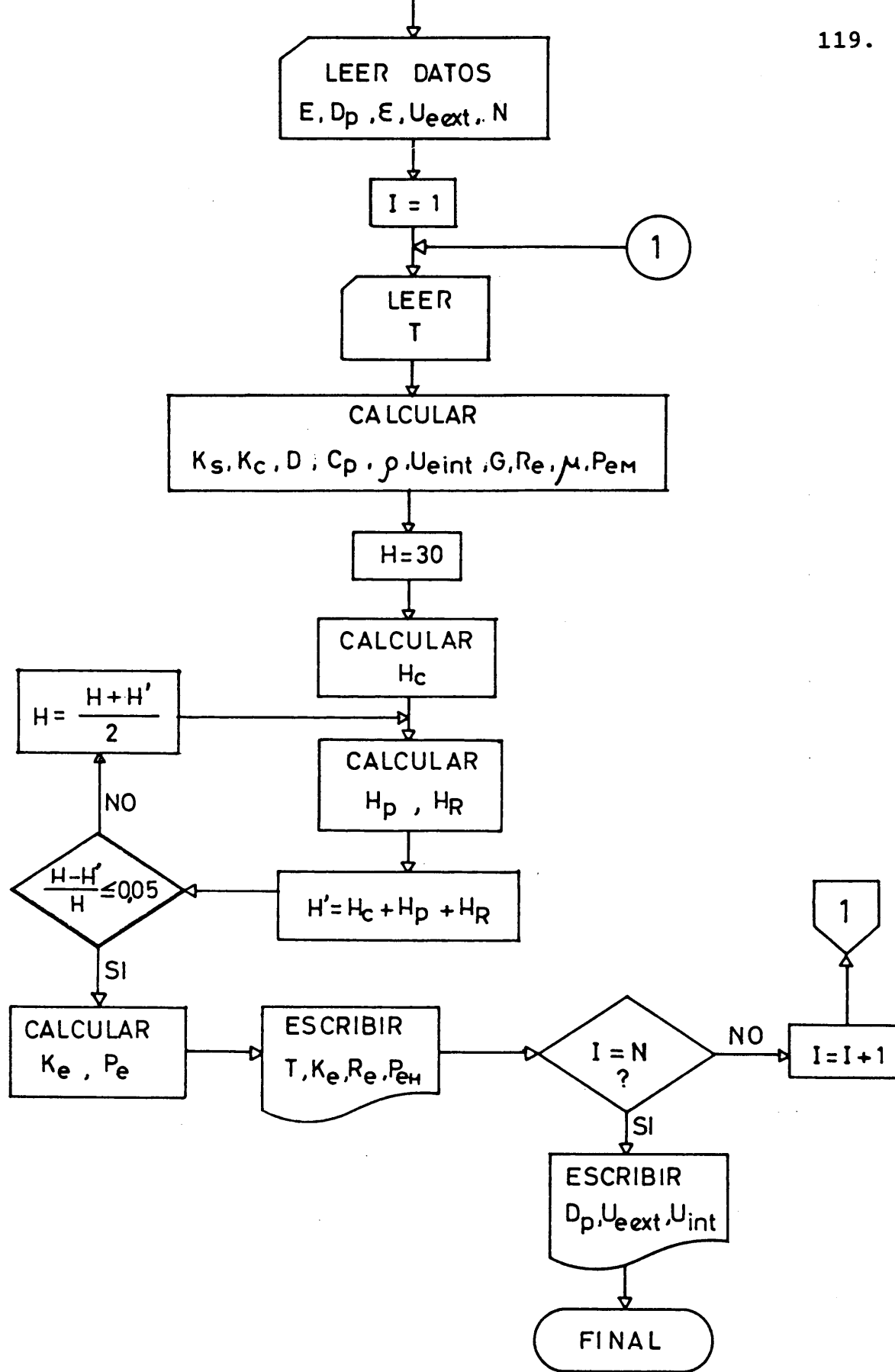
FIG.32.-ORGANIGRAMA DEL PROGRAMA DE CALCULO DE  $K_e$ .



TABLA 24.- Valores estimados por el método de contribuciones por mecanismos para  $K_e$  ( $\text{cal.}10^{-4}/\text{cm.} \cdot \text{seg.} \cdot ^\circ\text{K}$ ).

$D_p \times 10^2 (\text{cm})$	$G \left( \frac{g}{\text{cm}^2 \cdot \text{seg}} \right)$	0,032	0,044	0,063	0,079
	$\bar{T} (^\circ\text{K}) \rightarrow$				
4,1	376	3,09	3,43	3,91	4,28
	407	3,07	3,42	3,90	4,28
	447	3,06	3,42	3,92	4,30
	481	3,06	3,41	3,94	4,33
	552	3,10	3,48	4,02	4,41
6,5	375	3,65	4,13	4,80	5,32
	403	3,65	4,15	4,83	5,36
	451	3,69	4,19	4,89	5,45
	478	3,72	4,22	4,93	5,49
	550	3,82	4,39	5,09	5,67
10,25	376	4,41	5,08	6,06	6,81
	406	4,45	5,15	6,14	6,90
	455	4,56	5,28	6,28	7,04
	493	4,66	5,39	6,42	7,20
	565	4,80	5,63	6,72	7,52

Los valores obtenidos por este método se apartan bastante de los obtenidos experimentalmente.

La diferencia entre unos valores y otros viene a ser alrededor de un 40-50% respecto del valor experimental.

### 5.1.2.2.- Método de adición a la conductividad estancada

Partiendo de una idea originaria de Ranz<sup>60</sup>, el método consiste en suponer la conductividad térmica del lecho formada por dos contribuciones, una debida a la conductividad térmica estancada en el lecho, y la otra debida a la transferencia de calor por mezcla lateral del fluido, según se expresó por medio de la ecuación (35).

Esta transferencia por mezcla lateral viene dada a su vez por:

$$(K_e)_{tr} = \alpha \cdot C_p \cdot G / N_L \quad (55)$$

Siendo:  $N_L = 1/l_p$ .

Con lo que definido  $\beta$  como:  $\beta = l_p/D_p$ , se obtiene:

$$(K_e)_{tr} = (\alpha\beta) C_p \cdot G \cdot D_p \quad (56)$$

La magnitud  $K_e^0$  puede medirse experimentalmente con un equipo relativamente simple<sup>61</sup>. Sin embargo, se han desarrollado métodos de predicción con el fin de estimar  $K_e$  sin necesidad de realizar medidas experimentales.

Kunii y Smith<sup>62</sup>, suponiendo que el calor se transmite por diversos mecanismos en serie-paralelo, llegan a:

$$\frac{K_e^o}{K_e} = \epsilon + \frac{\beta (1-\epsilon)}{\phi + \gamma \frac{K_t}{K_s}} \quad (57)$$

Suponiendo despreciable el mecanismo de radiación, tanto en el sólido como en el fluido.

Estos mismos autores proponen valores para los parámetros de la ecuación (57).

Así, para partículas sólidas esféricas, asignan:

$$\beta \approx 0,9$$

$$\gamma \approx 2/3$$

Para el cálculo de  $\phi$  proponen un método gráfico aproximado en función del cociente  $K_s/K_g$  y de los valores límites,  $\phi_1$  y  $\phi_2$ , en función de la porosidad del lecho;  $\epsilon_1 = 0,476$  y  $\epsilon_2 = 0,260$ .

Masamune y Smith<sup>63</sup> determinan el parámetro  $\phi$  analíticamente en función de  $\theta$ , ángulo de contacto entre la partícula esférica sólida y una esfera de fluido, que a su vez se estima en función de  $N_c$  (número medio de puntos de contacto sobre una superficie semiesférica de una partícula sólida) según las siguientes ecuaciones:

$$N_c = 6,93 - 5,51 \frac{\epsilon - 0,26}{0,476 - 0,26} \quad (58)$$

$$\theta = \arccos (1 - 1/N_c) \quad (59)$$

$$\phi = N_c \left[ \left( (\sec \theta - 1)^2 \right) \left( 1 - \left( \frac{\pi}{2} - \theta \right) \tan \theta \right) \right] \quad (60)$$

La utilización de estos valores rinden unos valores de  $K_e^O$  mostrados en la figura 33 en función de la temperatura.

El parámetro  $(\alpha\beta)$  es estimado por Yagi y Kunii<sup>61</sup> para diferentes sistemas, en función de  $D_p/D_T$ , por comparación del valor estimado para  $K_e$  con el valor experimental encontrado por otros autores para diversos sistemas.

Entre estos sistemas no se encuentra el que es objeto del presente estudio. Sin embargo, como los autores apuntan, para partículas esféricas el rango de variación de  $(\alpha\beta)$  es estrecho, entre 0,10 y 0,14.

En un trabajo posterior, Yagi y Wakao<sup>64</sup> establecen un valor de  $(\alpha\beta) = 0,11$  para partículas esféricas de algunos materiales en cierta forma semejantes al óxido de zinc, para una relación  $D_p/D_T$  comprendida entre 0,021 y 0,072. A falta de mayor información éste será el valor adoptado en este estudio estimativo de  $K_e$ .

Con todo lo dicho anteriormente se obtienen los valores de la conductividad efectiva de lecho especificados en la tabla 25.

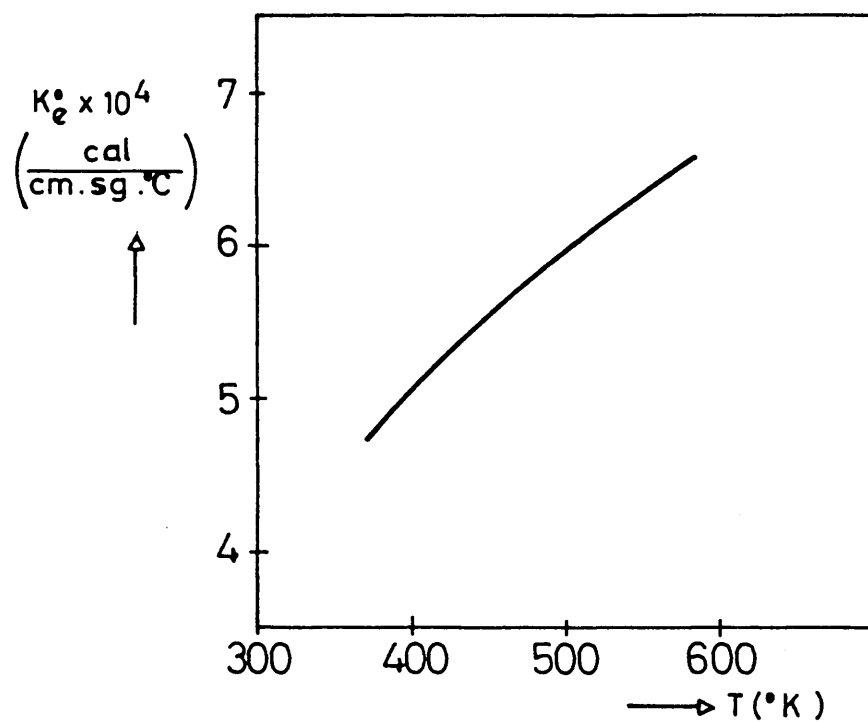


FIG.33.- REPRESENTACION DE LA  
CONDUCTIVIDAD ESTANCADA  
DEL LECHO VS. TEMPERATURA.

TABLA 25.- Valores estimados por el método de adición a la conductividad estancada para  $K_e$  ( $\text{cal.}10^{-4}/\text{cm. seg.}^{\circ}\text{K}$ ).

$D_p \times 10^2 \text{ (cm)}$	$G \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{seg}} \right)$ $\bar{T} (^{\circ}\text{K}) \swarrow \searrow$	0,032	0,044	0,063	0,079
4,1	376	5,10	5,24	5,45	5,62
	407	5,36	5,49	5,70	5,88
	447	5,90	6,03	6,245	6,424
	481	6,16	6,295	6,51	6,69
	552	6,71	6,85	7,07	7,25
6,5	375	5,31	5,52	5,855	6,14
	403	5,56	5,78	6,11	6,39
	451	6,11	6,32	6,66	6,94
	478	6,37	6,58	6,92	7,21
	550	6,93	7,14	7,485	7,77
10,25	376	5,635	5,97	6,49	6,94
	406	5,89	6,22	6,75	7,20
	455	6,44	6,77	7,30	7,75
	493	6,70	7,04	7,57	8,02
	565	7,26	7,60	8,14	8,59

Estos valores estimados son más concordantes con los datos experimentales que los proporcionados por el anterior método de predicción desarrollado; no obstante, el ajuste no es tampoco bueno, ya que su desviación se encuentra alrededor del 30% por término medio.

### 5.1.3.- COMPARACION ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y LOS ESTIMADOS

Los resultados experimentales y los valores proporcionados por los métodos de estimación para el sistema en estudio, no guardan un ajuste capaz de calificarse de correcto, si bien son comparables en su orden de magnitud.

El método basado en la conductividad estanca da de lecho proporciona un ajuste algo más correcto que el de contribuciones por mecanismos a los valores experimentales, según puede observarse en la figura 34, en la representación de  $Pe_H$  vs.  $Re$  para las tres series de valores encontrados.

### 5.2.- CONDUCTIVIDAD TERMICA EFECTIVA DE PARTICULA

Esta magnitud ha recibido mucha menos atención que la conductividad térmica efectiva de lecho. No obstante, de los resultados experimentales dados en la bibliografía se deduce que su orden de magnitud es sorprendentemente bajo. Esta conducta se interpreta debida principalmente a dos razones: una de ellas son los espacios vacíos que obstaculizan el transporte de calor, y la otra es la alta resistencia a dicha transferencia que presentan los puntos de contacto entre las pequeñas partículas sólidas que forman una de catalizador (formada por compresión de polvo). Así se explica la baja influencia de la conductividad del

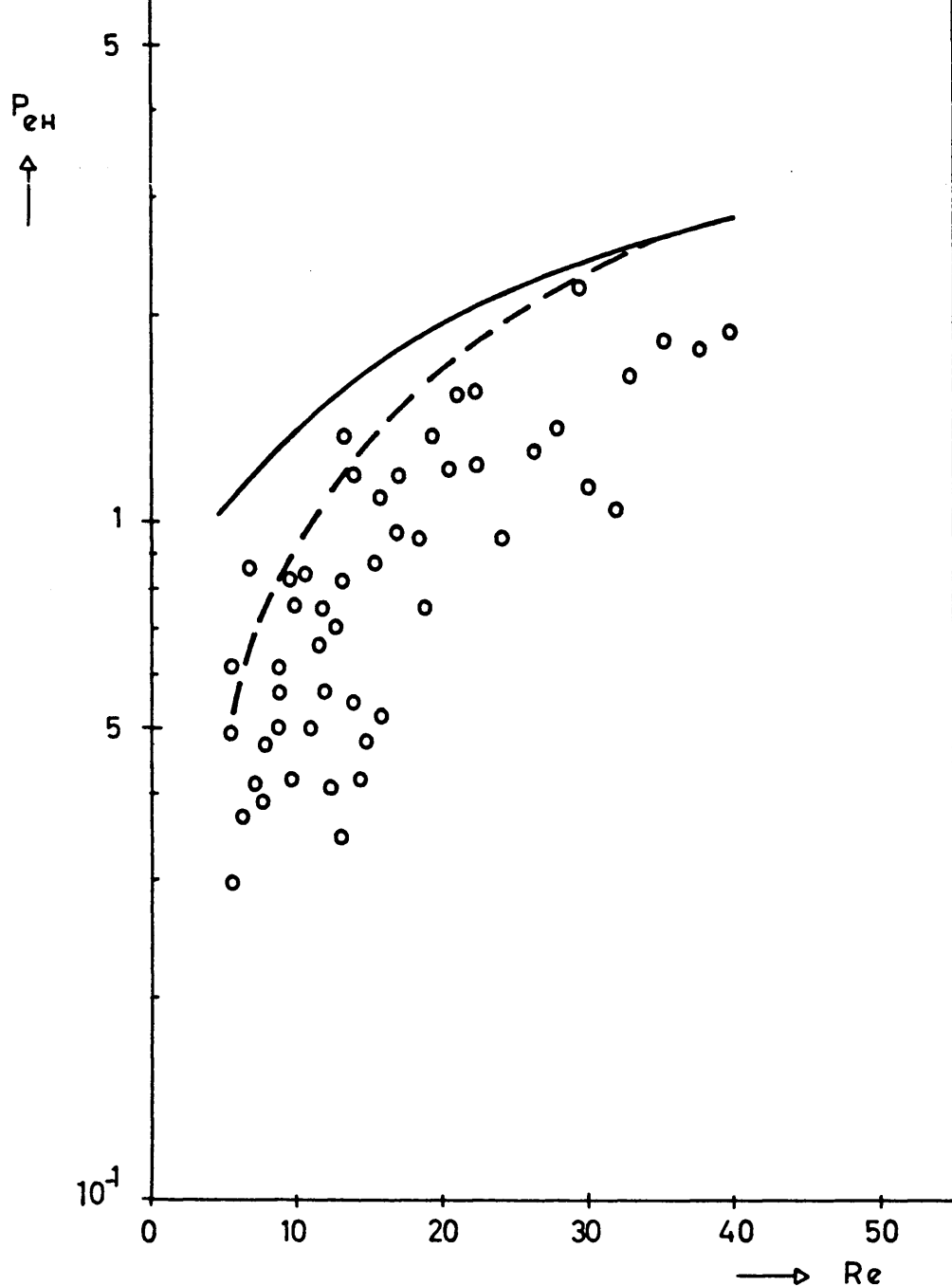


FIG.34.- REPRESENTACION DEL PECLET DE CALOR MODIFICADO VS. EL REYNOLDS DE PARTICULA.

- VALORES EXPERIMENTALES.
- VALORES ESTIMADOS POR EL METODO DE CONTRIBUCIONES POR MECANISMOS.
- VALORES ESTIMADOS POR EL METODO DE ADICION A LA CONDUCTIVIDAD ESTANCADA.



sólido en la conductividad de partícula<sup>47</sup>.

Se han empleado diversos métodos experimentales en la medida de esta propiedad, que pueden dividirse en:

- Métodos en estado no estacionario<sup>79,70</sup>, dentro de las cuales se ha experimentado con probetas de material puro y de mezclas con otras sustancias de conductividad conocida<sup>79</sup>.
- Métodos en estado estacionario, tanto de medidas directas<sup>79</sup> como comparativas<sup>68,80</sup> (que presenta la ventaja de no ser necesario el conocimiento del flujo calorífico).

Las medidas experimentales realizadas son escasas:

Sehr<sup>79</sup> midió, por diferentes métodos, las conductividades de diversos catalizadores, entre los cuales no se encuentra el óxido de zinc.

Smith y colaboradores han medido la conductividad de partícula de catalizadores de plata<sup>68</sup> y alúmina<sup>80</sup>, por un método comparativo.

Cybulski y colaboradores<sup>70</sup> lo han hecho para partículas de cobre-silicona por un método no estacionario.

También se han ocupado algunos autores de de sarrollar métodos de predicción para esta magnitud, como Woodside<sup>72</sup>, en función de la conductividad del sólido y de la porosidad de partícula, y Butt<sup>71</sup>, extendiendo el modelo de "poros al azar" de Wakao y Smith<sup>81</sup> mediante una función mucho más compleja de la presión, la temperatura y la porosidad de partícula.

A continuación, se muestran los valores experimentales obtenidos para  $K_{es}$ , así como los predichos por diferentes métodos estimativos.

#### 5.2.1.- MEDIDA EXPERIMENTAL DE $K_{es}$

Se ha medido la conductividad térmica efectiva de partícula por un método comparativo en estado estacionario.

El aparato de medida experimental utilizado fue análogo al descrito en la bibliografía<sup>82,83</sup> para el método comentado.

Las probetas preparadas por compresión de polvo a 500 at, eran de 19 mm de diámetro y 48 mm de longitud.

El patrón de comparación utilizado fue hierro ARMCO.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 26.

TABLA 26.- Valores experimentales de  $K_{es}$ 

$K_{es} \times 10^3$ (cal/cm.seg °C)	T (°C)
8,8	85
8,0	90
7,1	120
6,2	180
6,2	235
5,5	280

Los valores encontrados experimentalmente para esta magnitud son bastante elevados, aproximadamente del orden de diez veces los valores usualmente medidos para la conductividad térmica efectiva de partícula. Esta discrepancia se interpreta debida que el óxido de zinc no presenta microporosidad, siendo la porosidad total de partícula 0,48, mientras que la mayoría de las partículas catalíticas de otros materiales tienen, incluyendo micro y macro porosidad, al rededor de 0,80.

#### 5.2.2.- ESTIMACION TEÓRICA DE $K_{es}$

Se ha realizado por tres métodos diferentes que se describen a continuación:

Método de Franci y Kingery<sup>84</sup>

Estos autores, investigadores en la industria cerámica, propusieron para una fase sólida con pequeños poros aislados la siguiente relación:

$$K_{es} = (1 - \epsilon_p) K_s \quad (61)$$

aplicada a una partícula catalítica.

Método de Woodside y Messmer<sup>72</sup>

Correlacionan la conductividad de partícula con las conductividades de la fase fluida y sólida, y con la porosidad de partícula, según:

$$K_{es} = K_s \left( \frac{K_t}{K_s} \right)^{1 - \epsilon_p} \quad (62)$$

Método de Butt<sup>71</sup>

Como ya se indicó anteriormente, este método se basa en el modelo de "poros al azar". Butt plantea el desarrollo general para un sólido con una distribución bimodal del tamaño de poros. Para el caso particular de una sustancia con distribución unimodal del tamaño de poros (macroporos), obtiene:

$$K_{es} = \frac{\epsilon_p^2}{\frac{1}{K_t} \left( 1 + \frac{\beta \lambda}{d_a} \right)} + \frac{4 \epsilon_p (1 - \epsilon_p)}{K_s + \frac{1}{\epsilon_p^2 K_t} \left( 1 + \frac{\beta \lambda}{d_a} \right)} + (1 - \epsilon_p)^2 K_s \quad (63)$$

Siendo:

$d_a$ : Dimensión característica de los macroporos, que puede estimarse, en la mayoría de los casos, como  $20 \cdot \bar{a}^{71}$ .

$\lambda$ : Recorrido libre medio de las moléculas gaseosas. Calculado en el Apéndice B.

$\beta$ : Constante numérica en función de la relación de calores específicos,  $\gamma$ , y del coeficiente de acomodación,  $\alpha$ , según:

$$\beta = \frac{2 - \alpha}{\alpha} \cdot \frac{9\gamma - 5}{2(\gamma + 1)} \quad (64)$$

la variación de  $\alpha$  es pequeña, entre 0,7 y 1, y además su valor repercute muy poco en  $K_{es}$ , por lo que se le suele asignar un valor igual a la unidad<sup>71</sup>.

Los valores estimados de  $K_{es}$  por los tres métodos anteriormente mencionados, se muestran en la figura 35.

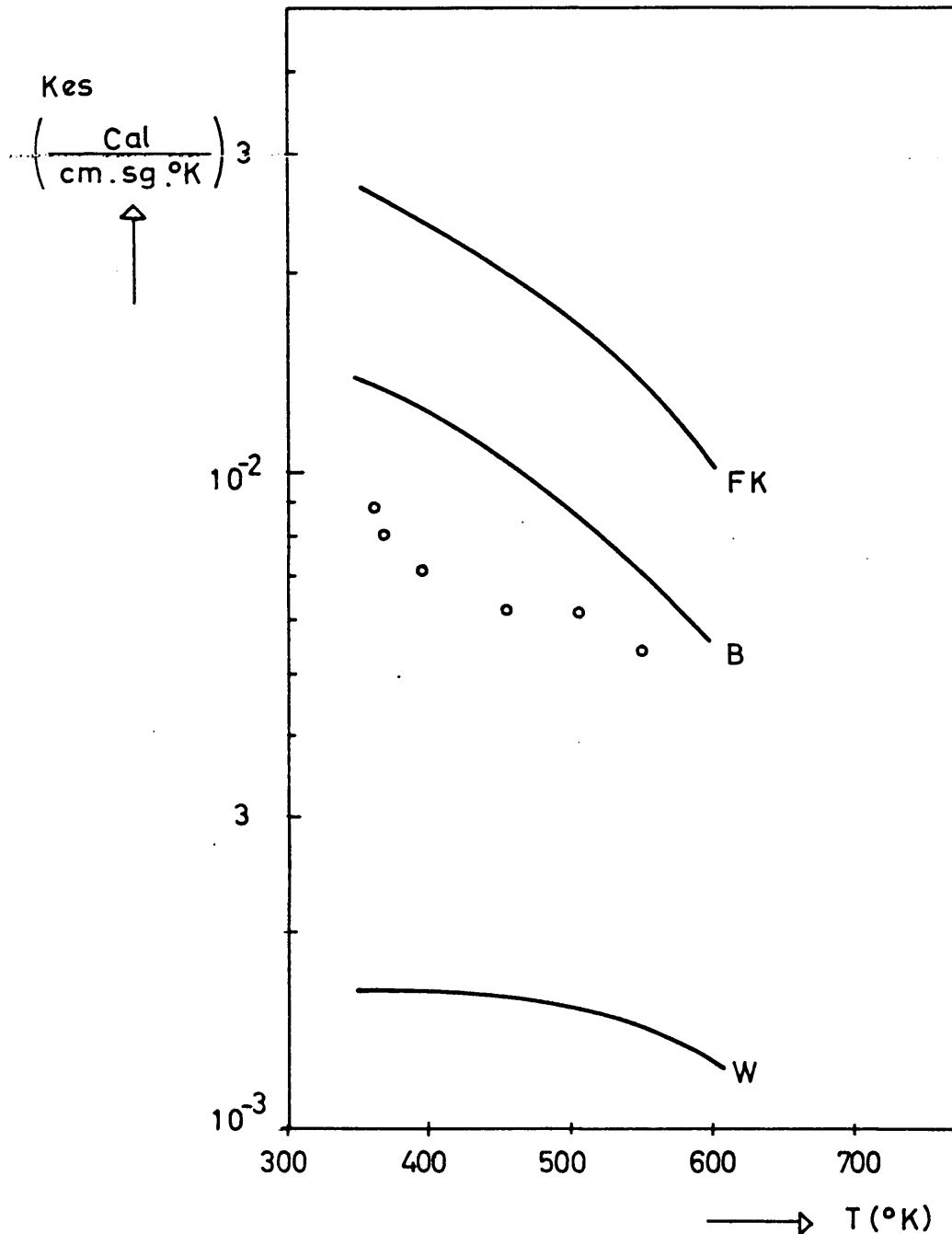


FIG.35.-VALORES DE  $K_{es}$  EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

○: VALORES EXPERIMENTALES.

— FK: VALORES ESTIMADOS POR EL METODO DE FRANCL Y KINGERY.

— B: VALORES ESTIMADOS POR EL METODO DE BUTT.

— W: VALORES ESTIMADOS POR EL METODO DE WOODSIDE.

5.2.3.- COMPARACION ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES  
Y LOS PROPORCIONADOS POR LOS METODOS ESTIMA-  
TIVOS

La comparación entre los diferentes métodos  
estimativos y los valores experimentales se muestran  
en la figura 35.

Como puede apreciarse en ella, el único método  
que presenta una concordancia aceptable es el pro-  
puesto por Butt.

6. ESTUDIO DE LOS EFECTOS DIFUSIONALES  
EN LA CAPA LIMITE FLUIDO-PARTICULA  
Y EN LOS POROS DE LA PARTICULA



## 6.- ESTUDIO DE LOS EFECTOS DIFUSIONALES EN LA CAPA LIMITE FLUIDO-PARTICULA Y EN LOS POROS DE LA PARTICULA

### 6.1.- DIFUSION EXTERNA

El transporte de reaccionantes y productos hacia y desde la superficie del catalizador se realiza por los mecanismos de difusión molecular y turbulenta. El predominio de uno u otro tipo de difusión depende de la velocidad relativa entre el fluido y el catalizador.

La velocidad de difusión viene dada por:

$$N = K_C (C_i - C_{I,i}) = K_G (P_i - P_{I,i}) \quad (65)$$

siendo:

$$K_C = K_G \cdot R \cdot T \quad (66)$$

ya que:

$$P_i = C_i \cdot R \cdot T \quad (67)$$

El efecto de esta velocidad de difusión en la velocidad global del proceso puede, en determinadas condiciones, ser significativo, llegando a constituir la mayor resistencia en serie de las que tiene que vencer el proceso global para llevarse a cabo, y,

por lo tanto, controlando su velocidad.

Para una reacción irreversible de primer orden, el tratamiento es inmediato. Su magnitud en la interfase,  $C_{I,i}$  o  $P_{I,i}$ , puede ser fácilmente eliminada entre la ecuación cinética y la velocidad de reacción expresada en términos de difusión, deduciéndose el grado de control de la difusión externa por comparación entre los valores de la constante específica de velocidad y el coeficiente de transferencia de materia.

En el caso de reacciones simples de cinética más compleja, orden  $n$  o de tipo mecanístico, no puede eliminarse  $P_{I,i}$  como en el caso anterior. El estudio de estos problemas ha sido extensamente tratado en la bibliografía<sup>85,86,87</sup>; el método normalmente utilizado para su resolución es estimar  $P_{I,i}$ , a partir de la velocidad de reacción expresada en términos de difusión, y si la diferencia con la presión parcial en la corriente global gaseosa es apreciable, quiere decir que la resistencia en la interfase gas-sólido es importante, mientras que si  $P_{I,i}$  es prácticamente igual a  $P_i$ , la difusión externa no es la resistencia controlante de la velocidad del proceso.

La estimación de  $P_{I,i}$  necesita el conocimiento de  $K_G$ ,  $A_m$  y un único dato de velocidad de reacción.

Por otra parte, la velocidad de difusión, en caso de ser lenta, provoca un gradiente de temperatura en la interfase entre el fluido y la superficie del sólido.

El gradiente de temperatura puede relacionarse con el grado de control de la difusión externa realizando un balance de calor en una partícula de catalizador. Considerando estado estacionario y temperatura de referencia  $T_0$  (temperatura de la masa de fluido), se obtiene:

$$(-\Delta H_R^T) \cdot K_G \cdot (P_i - P_{I,i}) = h (T_I - T_0) \quad (68)$$

con lo que la estimación de  $T_I$  se reduce al cálculo de  $h$ , una vez conocidos  $K_G$  y  $P_{I,i}$ , y en el caso de ser apreciable la diferencia entre  $P_i$  y  $P_{I,i}$ , se puede corregir la temperatura en la interfase.

En el caso de sistemas complejos de reacciones los trabajos realizados son muchos más escasos. Si bien el método de resolución es análogo al descrito para reacciones simples, encierra una serie de dificultades, debida a la existencia de un mayor número de compuestos y de reacciones:

- Son necesarias las ecuaciones cinéticas de todas las reacciones que forman el sistema.
- Es necesario calcular todas las  $P_{I,i}$  de los componentes del sistema.
- El término de generación de calor es ahora un sumatorio que engloba el calor desprendido en cada reacción dependiente de la magnitud a la que haya progresado cada una de ellas.

- Los coeficientes de transferencia,  $K_G$  y  $h$ , que se estiman a partir de propiedades físicas del sistema, según se mostrará más adelante, hay que calcularlos para cada componente, y las propiedades a partir de las cuales se calculan, a su vez, hay que estimarlas para un número mayor de componentes, generalmente utilizando relaciones complejas.

Debido a la complejidad que introducen en el cálculo las características mencionadas anteriormente, el estudio del grado de control de la difusión externa en un sistema complejo de reacciones con cinéticas no sencillas, es necesario realizarlo con ayuda de un programador digital.

Cabe destacar también, que si bien la influencia de la difusión externa en la velocidad global del proceso es análoga para una reacción que para un sistema complejo, en este último caso puede tomar además importancia por su acción sobre la selectividad de las reacciones<sup>88,89</sup>.

#### 6.1.1.- ESTIMACION DE LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE

El coeficiente de transferencia de materia,  $K_G$ , puede calcularse fácilmente a partir de  $K_C$ , según la ecuación (66), que a su vez puede correlacionarse en términos de grupos adimensionales que describen

las condiciones del flujo, según se muestra a continuación:

$$\frac{Sh}{Re \cdot Sc} = \frac{K_c \cdot D_p}{D_{im}} \left( \frac{G \cdot D_p}{\mu_m} \right)^{-1} \left( \frac{\mu_m}{D_{im} \cdot \rho_m} \right)^{-1} = \frac{K_c \cdot \rho_m}{G} = f(Re, Sc) \quad (69)$$

Experimentalmente se observa que  $K_c$  es proporcional a  $(D_{im})^{2/3}$ . Por ello Chilton y Colburn<sup>90</sup> propusieron la siguiente forma de correlacionar los datos de transferencia de materia:

$$Sc^{2/3} \cdot \frac{K_c \cdot \rho_m}{G} = f'(Re) \quad (70)$$

Al grupo anterior se le denomina  $J_D$ , por lo que sustituyendo y reagrupando, se obtiene:

$$K_c = J_D \frac{G}{\rho_m} \left( \frac{\rho_m \cdot D_{im}}{\mu_m} \right)^{2/3} \quad (71)$$

El cálculo del coeficiente de transmisión de calor,  $h$ , se realiza de forma similar a partir del análisis dimensional:

$$St \cdot Pr^{2/3} = f''(Re) \quad (72)$$

Sustituyendo:

$$\frac{h}{C_{p,m} \cdot G} \left( \frac{C_{p,m} \cdot \mu_m}{K_{t,m}} \right)^{2/3} = f''(\text{Re}) \quad (73)$$

El primer miembro de la ecuación (73) se denomina  $J_H$ , por lo que  $h$  resulta ser:

$$h = J_H \cdot C_{p,m} \cdot G \left( \frac{K_{t,m}}{C_{p,m} \cdot \mu_m} \right)^{2/3} \quad (74)$$

Para el cálculo del coeficiente  $K_c$  es necesario estimar  $D_{im}$ ,  $\mu_m$  y  $J_D$ . Por ello, a su vez, se han de estimar los coeficientes de difusión binarios y las viscosidades de cada componente de la mezcla, por lo que se hace necesario el conocimiento o estimación de las propiedades críticas de los mismos.

Para el cálculo de  $h$  se precisa estimar el calor específico y la conductividad térmica de la mezcla a partir de las propiedades de cada uno de los compuestos.

Los calores específicos de los componentes de la mezcla gaseosa cuyos calores no se encontraron en la bibliografía, así como el calor generado en cada reacción (necesarios para realizar el balance térmico) se estimaron por el método de contribuciones de grupo a las propiedades termodinámicas<sup>91</sup>.

Las conductividades térmicas se estimaron a partir de las viscosidades, y en último término de las propiedades críticas.

La estimación de las propiedades y parámetros indicados anteriormente se detalla en el Apéndice B de la presente Memoria.

#### 6.1.2.- METODO DE CALCULO

##### 6.1.2.1.- Programa de cálculo

Ante la complejidad del cálculo necesario para el presente estudio se elaboró un programa para calculador digital en FORTRAN IV.

El programa se intentó realizar para el tratamiento de un problema general, sin embargo, se prefirió introducir una mayor simplicidad a dicho programa sacrificando parte de su generalidad. De cualquier forma el presente desarrollo sirve para el estudio de cualquier sistema de reacciones complejas con un pequeño número de sustituciones de instrucciones, particulares de cada caso.

El organigrama del programa de cálculo se muestra en la figura 36, y el listado completo del mismo se da en el Apéndice C.

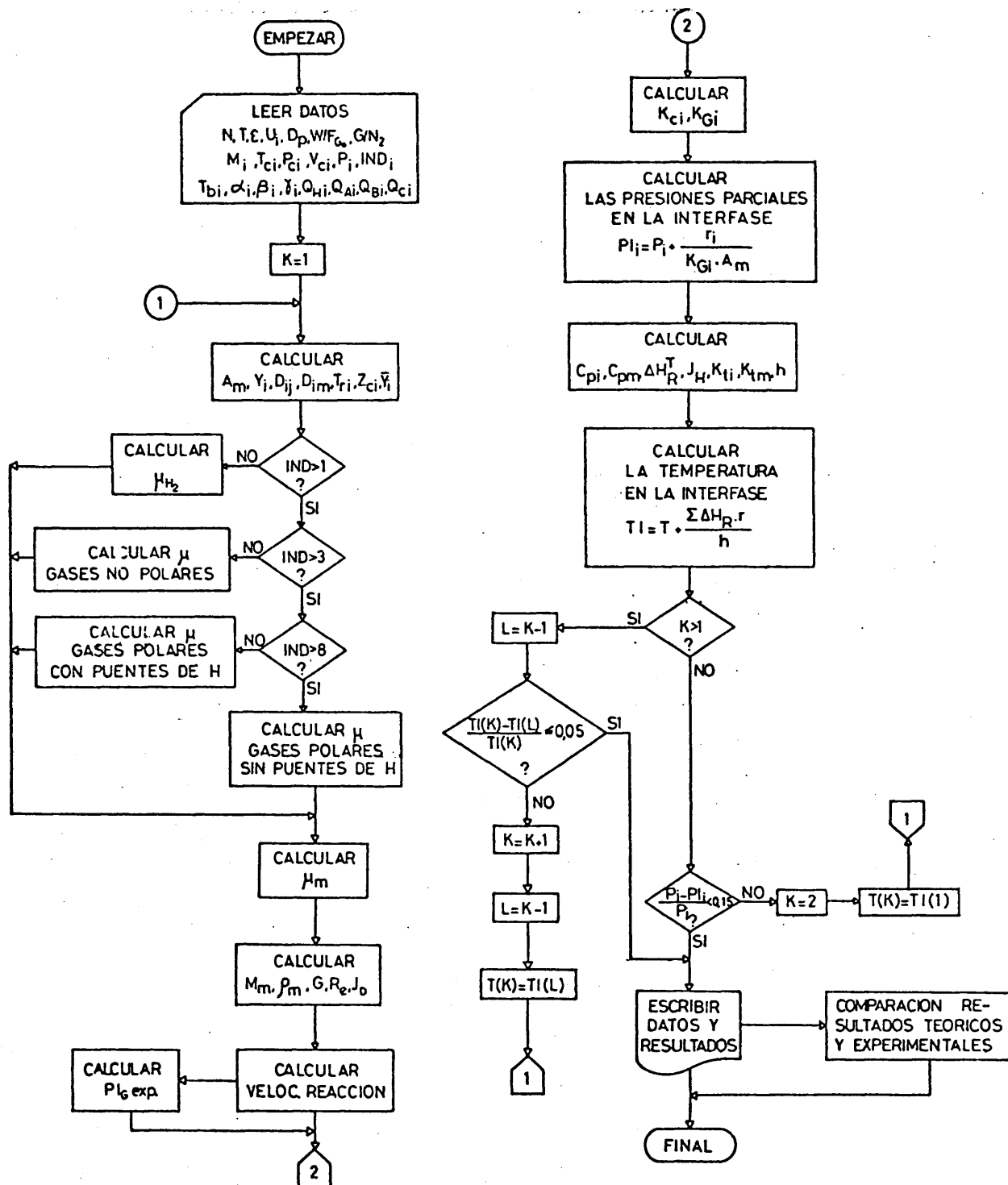


FIG.36.-ORGANIGRAMA DEL PROGRAMA DE CALCULO DE DIFUSION EXTERNA.



#### 6.1.2.2.- Datos de entrada al programa

Los datos necesarios para la utilización del programa de cálculo se indican en el organigrama de la figura 36.

La primera ficha de datos describe las condiciones de experimentación, siendo:

- N: Número de compuestos en la mezcla gaseosa, en este caso 10.
- T(1): Temperatura a que se lleva a cabo el experimento ( $^{\circ}\text{K}$ ).
- EP: Porosidad del lecho. Como se indicó en 3.2.1.1 vale 0,34.
- VL: Velocidad lineal de los gases en el experimento (cm/seg).
- DP: Diámetro medio de partícula de catalizador utilizado en el experimento (cm).
- WF: Tiempo de residencia (g.cat/mol-g.seg).
- RGN: Relación molar  $\text{G}/\text{N}_2$ .

Es necesario, por cuestiones de programación, asignar un índice a cada compuesto de la mezcla de gases, que junto con los pesos moleculares, la temperatura normal de ebullición y las propiedades críticas se muestran en la tabla 27.

Las capacidades caloríficas no encontradas en bibliografía se han estimado por el método de contribuciones de grupos a las propiedades termodinámi-

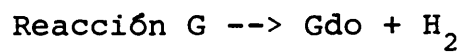
TABLA 27.- Indices, pesos moleculares, propiedades químicas y temperatura normal de ebullición de los diferentes compuestos.

Compuesto	Indice	$M_i$ (g/mol-g)	$T_{ci}$ (°K)	$P_{ci}$ (at)	$V_{ci}$ (cm <sup>3</sup> /mol-g)	$T_{bi}$ (°K)
Hidrógeno	1	2	33,1	12,8	64,5	20,3
Dioxano	2	88	584,6	51,0	234,0	374,5
Nitrógeno	3	28	125,9	33,5	90,0	77,2
Etilenglicol	4	62	644,9	74,5	186,0	470,4
Agua	5	18	647,15	218,4	55,7	373,0
Dietilenglicol	6	106	680,0	45,45	316,0	518,0
Glicolaldehído	7	60	572,0	65,6	186,0	394,7
Etanol	8	46	521,3	63,2	168,0	351,4
Glioxal	9	58	494,7	58,0	186,0	323,4
Acetaldehído	10	44	465,6	54,75	168,0	293,5

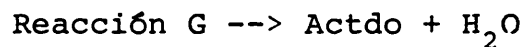
cas<sup>92</sup>. Los resultados se muestran en la tabla 28.

Análogamente, se calcularon por el mismo método los calores de reacción, según se indicó en 6.1.1 y se detalla en el Apéndice B.

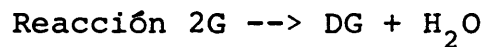
Los resultados obtenidos para las diferentes reacciones se muestran a continuación:



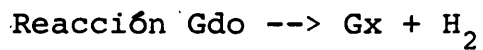
$$\Delta H_R^T = 12233,85 + 6,42.T - 8,335 \times 10^{-3}.T^2 + 2,387 \times 10^{-6}.T^3 \quad (75)$$



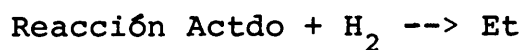
$$\Delta H_R^T = -6578 + 2,7.T - 9,07 \times 10^{-3}.T^2 + 4,267 \times 10^{-6}.T^3 \quad (76)$$



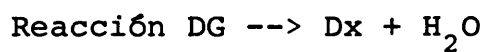
$$\Delta H_R^T = -2112,88 + 2,52.T - 5,275 \times 10^{-3}.T^2 + 1,903 \times 10^{-6}.T^3 \quad (77)$$



$$\Delta H_R^T = 12233,77 + 6,42.T - 8,335 \times 10^{-3}.T^2 + 2,387 \times 10^{-6}.T^3 \quad (78)$$



$$\Delta H_R^T = -12411,98 - 5,66.T + 8,805 \times 10^{-3}.T^2 - 6,547 \times 10^{-6}.T^3 \quad (79)$$



$$\Delta H_R^T = -16995,95 + 7,34.T - 4,865 \times 10^{-3}.T^2 + 1,537 \times 10^{-6}.T^3 \quad (80)$$

Los calores de reacción están expresados en cal/mol-g y T en °K.

Al programa de cálculo se introducen los calores de reacción asignándoselos a un componente de la mezcla, concretamente a uno de los productos de la reacción en cuestión. El término independiente de la temperatura se introduce al programa con el nombre de QH, el término en T como QA, el término en T<sup>2</sup> como QB, y el término en T<sup>3</sup> como QC. Estas magnitudes se detallan en la tabla 28.

Por último, hay que introducir al programa los valores de la presión parcial de cada compuesto en la masa de fluido en el experimento.

TABLA 28.- Parámetros de los calores específicos y de reacción.

Compuesto	ALFA	BETA x 10 <sup>3</sup>	GAMMA x 10 <sup>6</sup>	QH	QA	QB x 10 <sup>3</sup>	QC x 10 <sup>6</sup>
Hidrógeno	6,62	0,81	0	0	0	0	0
Dioxano	12,84	79,28	-22,9	16695,95	-7,34	4,865	-1,537
Nitrógeno*	6,50	1	0	1	0	0	0
Etilenglicol	9,71	49,93	-16,61	0	0	0	0
Agua	8,22	0,15	1,34	0	0	0	0
Dietilenglicol	13,72	89,16	-28,85	2112,88	-2,52	5,275	-1,903
Glicolaldehído	9,51	32,45	-9,45	-12233,85	-6,42	8,335	-2,387
Etanol	4,75	50,06	-24,79	12411,98	5,66	-8,805	6,547
Glioxal	9,31	14,97	-2,29	-12233,77	-6,42	8,335	-2,387
Acetaldehído	4,19	31,64	-5,15	6578,0	-2,7	9,07	-4,267

\* El valor 1 del QH del nitrógeno se asigna para evitar una indeterminación al ser cero su velocidad de reacción.

### 6.1.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para el estudio de la difusión externa se aprovecharon algunos de los experimentos realizados para el estudio cinético, y se realizaron algunos nuevos de forma totalmente análoga a la indicada en dicho apartado.

La relación molar de etilenglicol a nitrógeno se mantuvo constante en toda la experimentación e igual a 1:1. Así mismo, se utilizó siempre catalizador de 0,065 cm de diámetro medio de partícula.

Las condiciones de operación variadas y los resultados obtenidos se detallan en la tabla 29.

El tanto por ciento en peso de los distintos componentes se refiere al contenido en las muestras líquidas extraídas del aparato y analizadas por cromatografía.

Las presiones parciales de los compuestos han sido calculadas según se indicó anteriormente en el apartado 4.2.2.

TABLA 29.- Condiciones de operación y resultados obtenidos en los experimentos de difusión externa.

Exp.	$U_L \left( \frac{\text{cm}}{\text{seg}} \right)$	T (°C)	$W/F_{G_0} \left( \frac{\text{mol-g}}{\text{hr}} \right)$	Compuesto	(%) <sub>i</sub>	$P_i (\text{at}) \times 10^3$ final
DE-1	6	300	75	Gdo	1,939	9,11
				Dx	0,087	0,28
				Et	0,766	4,68
				Actdo	0,566	3,64
				DG	0,356	0,96
				Gx	0,184	0,90
				G	95,47	434,25
				H <sub>2</sub> O	0,63	9,84
				H <sub>2</sub>	----	6,23
				N <sub>2</sub>	----	440,23
DE-2	4	275	225	Gdo	1,222	5,785
				Dx	0,137	0,455
				Et	0,473	2,92
				Actdo	0,284	1,84
				DG	0,705	1,90
				Gx	0,179	0,88
				G	96,52	441,51
				H <sub>2</sub> O	0,48	7,57
				H <sub>2</sub>	----	4,625
				N <sub>2</sub>	----	447,805
DE-3	2	260	300	Gdo	1,059	5,03
				Dx	0,117	0,37
				Et	0,278	1,73
				Actdo	0,237	1,535
				DG	0,668	1,79
				Gx	0,101	0,51
				G	97,17	445,43
				H <sub>2</sub> O	0,37	5,795
				H <sub>2</sub>	---	4,32
				N <sub>2</sub>	---	450,6

TABLA 29.- Continuación.

Exp.	$U_L$ ( $\frac{\text{cm}}{\text{seg}}$ )	T (°C)	$W/F_{G_0}$ ( $\frac{\text{mol-g}}{\text{hr}}$ )	Compuesto	(%) <sub>i</sub>	$P_i$ (at) $\times 10^3$ final
DE-4	1	240	675	Gdo	0,818	3,875
				Dx	0,116	0,37
				Et	0,182	1,14
				Actdo	0,173	1,11
				DG	0,866	2,34
				Gx	0,0455	0,23
				G	97,46	447,86
				H <sub>2</sub> O	0,34	5,33
				H <sub>2</sub>	----	3,195
				N <sub>2</sub>	----	453,82
DE-5	0,5	300	1500	Gdo	6,02	28,51
				Dx	0,78	2,40
				Et	2,18	13,40
				Actdo	1,86	12,10
				DG	0,78	1,90
				Gx	0,61	2,96
				G	85,70	391,525
				H <sub>2</sub> O	2,07	32,20
				H <sub>2</sub>	----	21,03
				N <sub>2</sub>	----	417,70
DE-6	0,5	280	1500	Gdo	3,24	15,40
				Dx	0,55	1,80
				Et	1,00	6,27
				Actdo	0,74	4,95
				DG	0,85	2,31
				Gx	0,34	1,65
				G	92,23	422,98
				H <sub>2</sub> O	1,06	17,13
				H <sub>2</sub>	----	12,43
				N <sub>2</sub>	----	434,91



TABLA 29.- Continuación.

Exp.	$U_L \left( \frac{\text{cm}}{\text{seg}} \right)$	$T (^{\circ}\text{C})$	$W/F_{G_0} \left( \frac{\text{mol-g}}{\text{hr}} \right)$	Compuesto	$(\%)_i$	$P_{i \text{ final}} (\text{at}) \times 10^3$
DE-7	0,36	300	1500	Gdo	4,61	21,85
				Dx	0,67	2,15
				Et	1,64	10,06
				Actdo	1,33	8,52
				DG	0,38	1,02
				Gx	0,38	1,90
				G	90,10	410,345
				H <sub>2</sub> O	1,27	23,90
				H <sub>2</sub>	----	15,59
				N <sub>2</sub>	----	429,69
DE-8	0,36	280	1500	Gdo	2,62	12,42
				Dx	0,50	1,62
				Et	0,81	5,01
				Actdo	0,60	3,80
				DG	0,65	1,73
				Gx	0,25	1,28
				G	93,70	429,69
				H <sub>2</sub> O	0,88	13,78
				H <sub>2</sub>	----	9,97
				N <sub>2</sub>	----	440,97

#### 6.1.4.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

La utilización del programa de cálculo descrito anteriormente, cuyo organigrama se muestra en la figura 36, permite interpretar los resultados obtenidos en los experimentos encaminados a estudiar la influencia de la difusión externa.

En líneas generales, el programa describe la siguiente secuencia de cálculo:

Estima los coeficientes de transferencia de materia para cada componente,  $K_c$  y  $K_G$ . A continuación, con los datos experimentales proporcionados, calcula la velocidad de reacción experimental de cada compuesto. Con estas magnitudes conocidas se encuentra en condiciones de estimar la presión parcial de cada componente en la interfase fluido-partícula. Por otra parte, utilizando los datos de velocidades de reacción experimentales y las ecuaciones cinéticas de las distintas etapas del sistema reaccionante, calcula la presión parcial de etilenglicol en la interfase necesaria para satisfacer dichas ecuaciones cinéticas. Posteriormente, procede a la estimación del coeficiente de transmisión de calor,  $h$ , así como de la temperatura en la interfase.

Resulta evidente que puede calcularse un coeficiente de transferencia de materia, que se puede

calificar de experimental, para el etilenglicol, utilizando el dato de velocidad de reacción experimental y la presión parcial en la interfase que satisface las ecuaciones cinéticas.

Los resultados proporcionados por el programa son muy abundantes; en la tabla 30 se resumen algunos de los que se consideran representativos, siendo las presiones parciales y el coeficiente de transferencia de materia los correspondientes al etilenglicol.

Como puede apreciarse en ella, la diferencia entre la presión en el fluido y la presión en la interfase estimada es siempre muy pequeña, y no sólo para el etilenglicol sino para todos los componentes de la mezcla.

Por el contrario, la diferencia con la presión en la interfase calculada es importante en cuatro de los experimentos, mientras que en el resto la diferencia es debida al error de las ecuaciones cinéticas (de hecho en dos ocasiones la presión en la interfase calculada toma un valor un poco por encima que el de la presión parcial en el fluido). Estas anomalías se interpretan debidas a que el  $K_G$  estimado no es fiable, es decir, en las condiciones de experimentación, al menos a los  $Re$  más bajos, las técnicas estimativas no rinden unos valores aceptables de los coeficientes de transferencia de materia, proporcionando en consecuencia, unas presiones parciales en la interfase no verdaderas.

TABLA 30.- Resultados proporcionados por el programa de difusión externa.

Exp.	$\bar{P}_G \times 10^3$ experimental	$P_{I,G} \times 10^3$ calculada	$P_{I,G} \times 10^3$ estimada	$K_{G,G} \times 10^4$ estimado	$T_I$ estimada	$h$ estimado
DE-1	444,655	435,534	444,622	1,30	572,98	0,01415
DE-2	449,577	412,222	449,566	1,00	547,99	0,01082
DE-3	451,992	464,416	451,982	0,67	532,99	0,00691
DE-4	453,747	465,991	453,741	0,44	513,00	0,00440
DE-5	426,694	172,553	426,667	0,26	572,97	0,00311
DE-6	441,447	211,634	441,433	0,27	552,98	0,00298
DE-7	436,429	148,349	436,404	0,21	572,97	0,00246
DE-8	444,912	189,467	444,898	0,22	552,98	0,00238

Sin embargo, el cálculo de la presión parcial de etilenglicol en la interfase, mediante las ecuaciones cinéticas, parece establecer correctamente a qué velocidades lineales la difusión externa presenta una resistencia apreciable a la velocidad global del proceso.

El cálculo del  $K_G$  denominado anteriormente "experimental", rinde unos valores, en este caso, no analizables, por acumular toda la serie de errores experimentales y de cálculo (como ejemplo ilustrativo, baste citar los casos en que la presión parcial en la interfase del etilenglicol resulta mayor que la presión media en el fluido de dicho componente).

El resto de los datos y provecho que pueden ser extraídos del programa pueden considerarse analizando el listado que del mismo se da en el Apéndice C.

Cabe destacar la comparación realizada entre las velocidades experimentales de cada componente y las velocidades calculadas mediante las ecuaciones cinéticas y la presión parcial en la interfase de etilenglicol estimada. Dicha comparación rinde buenos resultados en los experimentos realizados a una velocidad lineal de los gases igual o superior a 1 cm/seg, y, por el contrario, los resultados no son en absoluto concordantes para las velocidades inferiores, de lo que cabe inducir que la estimación de dicha presión de interfase -y por lo tanto de  $K_G$ - no es fiable a los números de Reynolds correspondientes a más bajas velocidades lineales, al menos para el sistema reaccionante en estudio.

## 6.2.- DIFUSION INTERNA

En las reacciones heterogéneas catalíticas, las partículas de catalizador sólido están en contacto con un gas o líquido en el cual están presentes los reaccionantes. Usualmente se utilizan catalizadores porosos que proporcionan superficies de hasta varios cientos de metros cuadrados por cada gramo de catalizador. Para que esta gran superficie interna se utilice eficazmente, los reactantes deben difundirse desde la superficie de la partícula hasta el interior, estableciéndose un gradiente de concentraciones de forma que la superficie interna de la partícula puede estar en contacto con una concentración de reaccionantes más baja y una concentración de productos respectivamente más alta que la del fluido del exterior. Además, en una reacción exotérmica, suficientemente rápida, el calor desprendido en la partícula no puede eliminarse con la rapidez suficiente para que la partícula se mantenga a una temperatura próxima a la del fluido, por lo que aparecen gradientes de temperatura a lo largo de la partícula de catalizador.

En aquellas reacciones que tengan lugar en condiciones de operación tales que estos gradientes de concentración y temperatura sean significativos, la velocidad de reacción que se obtenga en una partícula, será diferente de la que se obtendría en ausencia de dichos gradientes.

Para tener en cuenta estos efectos de los gradientes de concentración y temperatura, se suele

introducir el concepto de factor de efectividad, definido por el cociente entre la velocidad de reacción en la partícula, y la velocidad de reacción calculada en condiciones de concentración y temperatura existentes en el seno de la corriente de fluido.

La difusión de los reactantes y productos en el interior de las partículas de catalizador puede llevarse a cabo por diversos mecanismos, dependiendo de las condiciones de operación (presión y temperatura) y de las características estructurales del catalizador (radio medio de poro). Esta difusión se producirá por uno o varios de los siguientes mecanismos:

- Difusión ordinaria o molecular.
- Difusión de Knudsen.
- Difusión debida a flujo forzado.
- Difusión por migración superficial.

La difusión molecular suele ocurrir cuando los poros son grandes y el gas relativamente denso (presiones elevadas), ya que en estos casos el número de choques entre las propias moléculas es superior al número de choques entre las moléculas y las paredes del poro.

La difusión en régimen de Knudsen se da en poros pequeños y con gases de baja densidad, con lo que los choques con las paredes son más frecuentes que entre las propias moléculas del gas. Las moléculas chocan con las paredes de los poros, siendo adsorbidas momentáneamente y emitidas en direcciones al azar (reflejadas difusionalmente).

La difusión debida a flujo forzado puede ser debida a dos razones:

- Reacción con cambio de volumen.

En una reacción con cambio en el número de moléculas producidas frente a las de partida, se originará una diferencia de presión a lo largo del poro que puede contribuir apreciablemente al mecanismo de difusión.

- Caída de presión del fluido a lo largo del poro.

Por análoga razón a la anterior puede intervenir en el mecanismo de difusión.

La difusión superficial o migratoria de las moléculas adsorbidas sobre superficies sólidas ha merecido una gran atención en los últimos años, si bien su mecanismo no es en la actualidad conocido en un grado importante<sup>89</sup>.

El estudio de la difusión en sólidos porosos ha sido objeto del desarrollo de diferentes modelos tratando de explicar la influencia de la estructura del sólido en la difusión del gas en su interior. Los principales modelos son los siguientes:

- Modelo de "poros paralelos".
- Modelo de "poros al azar".



- Modelo de "poros convergentes-divergentes".
- Modelo de "gas-polvo".

La intervención de la estructura del sólido en la difusión del gas se tiene en cuenta mediante el concepto del coeficiente de difusión efectivo, que se calcula mediante el mecanismo de difusión que se da en cada caso y del modelo de sólido que se aplique.

El mecanismo de difusión ordinario o el de tipo Knudsen, y en algún caso ambos, contribuyen de manera esencial a la difusión global, en la mayor parte de los casos; sin embargo, el grado de importancia de los mecanismos de flujo forzado y de migración superficial en el global de la difusión, depende de las condiciones de operación y de la naturaleza del sistema.

Las variables determinantes de que exista difusión molecular o régimen de Knudsen son dos, el radio medio de poro, y la presión de operación, que afecta al recorrido libre medio de las moléculas,  $\lambda$ , entre choque y choque.

El modelo más simple es el de "poros paralelos", desarrollado por Wheeler<sup>48</sup>.

Se considera que el área vacía por unidad de área total es  $\epsilon_p$  (porosidad de partícula); entonces el flujo de difusión por unidad de área total será  $\epsilon_p$  veces el flujo correspondiente al caso en que no haya sólido. Por otra parte, los poros pueden estar inter

conectados entre sí, por lo que la longitud de difusión es mayor que la distancia recta media en la dirección media de la difusión. Además, los poros son irregulares, presentando ensanchamientos y estrechamientos que no se compensan, con lo que el flujo tiende a ser menor que en un poro uniforme de la misma longitud y mismo radio. Ambos efectos se tienen en cuenta con el factor de tortuosidad,  $\tau$ , que varía entre 2 y 12<sup>89</sup>.

Introduciendo estas correcciones se obtiene el coeficiente de difusión efectivo, dado por:

$$D_{ef,i} = \frac{D_i \cdot \epsilon_p}{\tau} \quad (81)$$

Siendo  $D_i$  el coeficiente de difusión molecular,  $D_{im}$  (cuyo cálculo se incluye en el Apéndice B), o el coeficiente de difusión de Knudsen,  $D_{K,i}$ , que viene dado por<sup>93</sup>:

$$D_{K,i} = 9700 \bar{a} \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (82)$$

El radio medio de poro,  $\bar{a}$ , se calcula por (ecuación (16)):

$$\bar{a} = \frac{2 V_g}{S_g}$$

Se considera que la difusión es molecular cuando el radio medio de poro es apreciablemente mayor que el recorrido libre medio; se puede tomar como criterio<sup>94</sup> cuando  $\bar{a}/\lambda > 10$ . Por el contrario, la difusión en régimen de Knudsen se da cuando el radio medio de poro es bastante menor que el recorrido libre medio, normalmente para  $\bar{a}/\lambda < 0,1$ .

Hay que tener en cuenta que existirá una zona en que el mecanismo de difusión será de un tipo intermedio, cuando  $0,1 < \bar{a}/\lambda < 10$ ; en este caso, en que los dos mecanismos de difusión contribuyen a ella de manera apreciable, el coeficiente de difusión efectivo se puede estimar como<sup>95</sup>:

$$D_{ef,i} = \frac{1}{\frac{1}{D_{kef,i}} + \frac{1}{D_{ef,im}} \left[ \frac{\frac{N_i}{-N_m} - 1}{\ln \left( \frac{N_i}{-N_m} \right)} \right]} \quad (83)$$

El cálculo de la relación entre los flujos moleculares del componente  $i$  y de la mezcla es problemático; se puede adoptar el criterio de:

$$\frac{N_i}{-N_m} = \sqrt{\frac{M_m}{M_i}} \quad (84)$$

igualdad sobre la que existe discrepancia de criterios. Así, mientras para Hoogschagen<sup>96</sup> esta relación se cumple con un error no superior al 3%, Rothfeld<sup>95</sup> encuentra discrepancias mayores. No obstante, el error cometido siempre será menor que suponer autodifusión:  $N_i = -N_m$ , llegando a:

$$D_{ef,i} = \frac{1}{\frac{1}{D_{kef,i}} + \frac{1}{D_{ef,im}}} \quad (85)$$

dada por Bosanquet<sup>97</sup>, o a la ecuación intuitiva de Wheeler<sup>48</sup>, también para autodifusión:

$$D_{ef,i} = D_{ef,im} \left( 1 - e^{\frac{-D_{kef,i}}{D_{ef,im}}} \right) \quad (86)$$

Otro modelo propuesto es el de "poros al azar" de Wakao y Smith<sup>81</sup>, desarrollado para materiales que presentan una distribución bimodal de poros, y que coincide con el modelo descrito anteriormente cuando la distribución es unimodal, prediciendo un factor de tortuosidad igual al inverso de la porosidad de partícula.

Otros modelos han sido desarrollados posteriormente, por ejemplo el modelo "convergente-divergente" de Foster y Butt<sup>98</sup>.

La comparación entre valores experimentales obtenidos por diversos métodos<sup>99</sup> con los valores teóricos obtenidos con los diversos modelos comentados anteriormente, muestra que éstos se ajustan aceptablemente en determinados casos y en otros no, por lo que no se puede *a priori* elegir un modelo para la estimación del coeficiente efectivo de difusión.

En el presente estudio el sólido poroso a través del cual se ha de difundir la mezcla gaseosa es óxido de zinc. La distribución de poros de este sólido es unimodal, obteniéndose que sólo existen macroporos ( $\bar{a} > 100 \text{ \AA}$ ), debido probablemente a la formación de las partículas por compresión de polvo. Este polvo resultaría entonces ser no poroso (ya que no existen microporos), cuestión que apoya el hecho de la baja superficie específica que presenta este material.

En consecuencia, el modelo elegido en el presente trabajo para estudiar la difusión fué el desarrollado por Wheeler, y posteriormente ampliado por Scott y Dullien<sup>94</sup> para la zona intermedia entre difusión molecular y de tipo Knudsen.

Johnson y Stewart<sup>100</sup> han modificado este modelo para el caso en que, siendo la distribución de poros unimodal, ésta es muy amplia.

La difusión debida a flujo forzado ha sido ampliamente estudiada recientemente, encontrándose significativa en muchos casos. Su estudio puede abordarse por cualquiera de los tratamientos citados por

Luss<sup>101</sup>, siendo actualmente el de Evans<sup>102,103</sup> la base de los más utilizados.

Sin embargo, este mecanismo no tiene ninguna contribución en el caso en que la difusión se dé en régimen de Knudsen ( $\bar{a} < 1000 \text{ \AA}$ )<sup>104</sup>, ya que el flujo debido a este mecanismo es proporcional a la cuarta potencia del radio de poro ( $\bar{a}$ ), y al ser éste tan pequeño, la importancia de este mecanismo es despreciable.

En el estudio que nos ocupa, existen reacciones en el sistema propuesto en las que hay aumento en el número de moles, pero aparte de que no se da en todas las reacciones, el hecho de que el reaccionante, y por consiguiente los productos, vayan diluidos con nitrógeno (inerte), así como las bajas conversiones que se alcanzan, disminuyen la importancia de este fenómeno.

Por otra parte, dado que la acción de la pequeña caída de presión a lo largo del poro es de influencia opuesta, y además se puede prever que el mecanismo de difusión va a ser de tipo de Knudsen, o intermedio entre el molecular y él, se puede despreciar este mecanismo sin cometer error apreciable.

Efectivamente, con un somero cálculo, se observa que la difusión va a ser del régimen intermedio.

Según Kennard<sup>105</sup>:

$$\lambda = \frac{0,707}{\pi \cdot \sigma^2 \cdot C_T} \quad (87)$$

siendo:

$\sigma$ : Diámetro molecular (cm).

$C_T$ : Concentración total de moléculas (moléculas/cm<sup>3</sup>).

para la mayoría de las moléculas<sup>104</sup>:

$$\sigma = 3 \times 10^{-8} \text{ (cm)}$$

y para la mayoría de los gases:

$$C_T = 3 \times 10^9 \cdot P \quad (P \text{ en at}) \quad (88)$$

con lo que resulta:

$$\lambda \approx 10^{-5}/P \text{ (cm)} \quad (89)$$

siendo  $\bar{a}_{\text{ZnO}} = 1.030 \text{ Å}$  se deduce que  $\bar{a}/\lambda \approx 1$ , es decir, régimen intermedio entre difusión molecular y tipo de Knudsen.

Si bien el mecanismo de la difusión superficial no es hoy totalmente conocido, parece cierto que las moléculas adsorbidas sobre superficies sólidas presentan una movilidad considerable. La dirección de la difusión es la de concentración superficial decreciente. Las primeras alusiones a este mecanismo de difusión fueron hechas por Barrer<sup>106</sup> y Brunauer<sup>107</sup>, si bien este último cita que ya Damköhler, en 1935, había encontrado significativo este mecanismo en el global de difusión.

Smith y colaboradores<sup>108,109</sup> y Costa y colaboradores<sup>110,111</sup> e inicialmente propuesto por Barrer<sup>112</sup>, suponen el coeficiente de difusión formado por dos contribuciones:

$$D'_{ef} = D_{ef} + \rho_p \cdot \lambda_e \cdot D_S \quad (\text{Smith}) \quad (90)$$

$$D'_{ef} = D_{ef} + K_S \cdot D_S \quad (\text{Costa}) \quad (91)$$

siendo:

$D_{ef}$ : Coeficiente de difusión ordinaria, de Knudsen o intermedia.

$D_S$ : Coeficiente de difusión migratoria superficial.

$\lambda_e$ : Constante de equilibrio de adsorción.

$K_S$ : Pendiente de la isoterma de adsorción.

$D'_{ef}$ : Coeficiente de difusión teniendo en cuenta todas las contribuciones.

Todos los parámetros de migración superficial siguen una ley exponencial del tipo de Arrhenius:

$$D_S = D_{oS} \cdot \exp (-E/RT) \quad (92)$$

$$K_S = K_{oS} \cdot \exp (-\Delta H_K/RT) \quad (93)$$

$$\lambda_e = \lambda_{eo} \cdot \exp (-\Delta H_\lambda/RT) \quad (94)$$

Para el sistema a tratar (óxido de zinc-mezcla de reacción) no se han encontrado datos en bibliog



grafía sobre los valores de las pseudoenergías de activación ( $E$ ,  $\Delta H_K$ ,  $\Delta H_\lambda$ ). Sin embargo, por los datos proporcionados para otros sistemas<sup>108-112</sup>,  $H_K$  e  $\Delta H_\lambda$  son siempre negativos, mientras que  $E$  es siempre positivo, por lo que  $K_S$  y  $\lambda_e$  disminuyen al aumentar la temperatura, mientras que  $D_S$  aumenta, y siendo  $K_S$  y  $\lambda_e$  de un orden de magnitud mucho mayor que  $D_S$  ( $10^4$  ó  $10^5$  veces mayores), la elevación de la temperatura produce una disminución en el producto  $K_S \cdot D_S$  o  $\lambda_e \cdot D_S$ , y  $D'_{ef}$  se aproxima a  $D_{ef}$ , es decir, la contribución del mecanismo superficial a la difusión global va disminuyendo a medida que se aumenta la temperatura.

Ya fue citado por Masamune y Smith<sup>109</sup> una variación en la ley que sigue la constante de velocidad de adsorción con la temperatura. La desviación de esta constante de la ley exponencial de Arrhenius, con la aparición de un máximo, indica que la difusión, primeramente, es por migración de las moléculas adsorbidas en las paredes de los poros, y más tarde, al aumentar la temperatura, por el mecanismo de difusión usual en fase gaseosa en el volumen de poro (molecular, tipo Knudsen o intermedio).

Se aprecia pues, claramente, la pérdida de importancia del mecanismo de difusión superficial al elevar la temperatura; puede aplicarse el criterio de Wheeler<sup>104</sup> de despreciar este mecanismo cuando la temperatura de operación está considerablemente por encima de los puntos de ebullición de los gases, reactantes y productos.

Esta suposición se apoya, además, en las condiciones de operación de los experimentos descritos en bibliografía, que, o bien estudian la migración superficial a temperaturas muy cercanas al punto de ebullición del gas que se difunde<sup>108,109</sup>, también apuntado por Satterfield<sup>113</sup> y Smith<sup>114</sup>, pudiendo existir fenómenos de condensación y capilaridad dentro del sólido; o bien, en los primeros instantes<sup>110</sup>, en que se produce la adsorción física. Sin embargo, el mecanismo de este tipo de difusión es en la actualidad prácticamente desconocido<sup>89</sup>. Dentro de la polémica establecida sobre este mecanismo hay autores<sup>115</sup> que sugieren que se produce por adsorción de moléculas capaces de disociación y posterior migración atómica.

En consecuencia, en el caso que nos ocupa no se considerará este mecanismo de difusión, pues la temperatura de operación, alrededor de los 300 °C, está suficientemente por encima del punto de ebullición de la mezcla de gases que se difunde (principalmente nitrógeno y etilenglicol).

#### 6.2.1.- CALCULO DE LOS PERFILES DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA

Para conocer los perfiles de concentración y temperatura en el interior de los poros es necesario resolver simultáneamente los balances de materia y calor para una partícula de catalizador, una vez conocidas las ecuaciones cinéticas de las reacciones que tienen lugar en su interior.

Balance de materia

El balance de materia, en un elemento diferencial, supuesta la partícula esférica, y que el coeficiente de difusión efectivo es independiente de la concentración y la temperatura, toma la forma:

$$\frac{d^2 C_i}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{dC_i}{dR} = \frac{\rho_p \cdot (r_i)}{D_{ef,i}} \quad (95)$$

Las condiciones límite de la ecuación diferencial son:

$$R = 0 \text{ (centro de la partícula)} \rightarrow dC_i/dR = 0$$

$$R = R_p \text{ (superficie de la partícula)} \rightarrow C_i = C_{S,i}$$

Balance de calor

Análogamente, el balance de calor en el elemento diferencial considerado, suponiendo la conductividad térmica de la partícula independiente de la temperatura, viene dado por:

$$\frac{d^2 T}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{dT}{dR} = \frac{\rho_p \cdot \Sigma(r_i) \cdot (-\Delta H_R^T)_i}{K_{es}} \quad (96)$$

Con condiciones de contorno:

$$R = 0 \rightarrow \frac{dT}{dR} = 0$$

$$R = R_p \rightarrow T = T_S$$

La solución simultánea de ambos balances permite determinar los perfiles de concentración y temperatura en el interior de una partícula de catalizador. Para ello es necesario recurrir a una técnica numérica, pues analíticamente no se puede resolver, ya que las ecuaciones diferenciales correspondientes a ambos balances están relacionadas a través de una dependencia no lineal de la constante específica de velocidad con la temperatura.

#### 6.2.1.1.- Métodos de resolución propuestos

El estudio de las limitaciones difusionales en la velocidad de reacciones catalíticas heterogéneas ha sido extensamente tratado.

Las primeras consideraciones sobre este tema fueron desarrolladas por Thiele<sup>116</sup> y Zeldowitsch<sup>117</sup> casi simultáneamente. Posteriormente Damköhler<sup>118</sup>, eliminando el término de velocidad de reacción entre los balances de materia y energía, para una partícula

esférica y una reacción simple de primer o segundo orden, llega a :

$$T - T_S = \frac{(-\Delta H_R^T) \cdot D_{ef}}{K_{es}} (C_S - C) \quad (97)$$

Prater<sup>119</sup> demostró que esta ecuación es válida para cualquier cinética de la reacción y forma geométrica de la partícula de catalizador. Sin embargo, es obvio que la información proporcionada por dicha ecuación es muy limitada si no se conoce el perfil de concentración en el interior de la partícula.

Es Wheeler<sup>48,104</sup> el primero en indicar que la solución correcta y concreta del problema se encuentra en la resolución simultánea de ambos balances.

La primera resolución simultánea de los balances de materia y energía es abordada por Schilson y Amundson<sup>120</sup> en 1961, para una reacción simple, haciendo la suposición de que el término de generación de calor tiene una variación lineal con la temperatura, aproximación con la que pueden resolver analíticamente el sistema planteado.

En un trabajo inmediatamente posterior<sup>121</sup>, estos mismos autores extienden el cálculo anterior para un sistema de reacciones. El método es análogo, plantean un balance de materia para cada reacción, y en el término de generación de calor se incluye ahora la contribución de todas las reacciones que tienen lu

gar. La dificultad se presenta en la resolución por cálculo matricial de las ecuaciones a que se llega, empleándose métodos numéricos que necesitan de programación en un calculador digital.

La aproximación introducida por estos autores sobre el término de generación de calor hace que este método sea aplicable a dos, o a lo sumo a tres reacciones, pero no a sistemas más complejos.

Weisz y Hicks<sup>122</sup> han desarrollado el trabajo más completo para reacciones sencillas, irreversibles y de primer orden, en el cual se apoyan muchas investigaciones posteriores. Estos autores resuelven los balances numéricamente, obteniendo los perfiles de concentración y temperatura en el interior de la partícula. Calculan el factor de efectividad por medio de:

$$\eta = \frac{3 D_{ef,i}}{R_p \cdot p \cdot (-r_i)} \left( \frac{dC_i}{dR} \right)_{R=\rho_p} \quad (98)$$

presentando los resultados por medio de familias de curvas de  $\eta$  vs.  $\phi$ , empleando  $\beta$  y  $\gamma$  como parámetros. El número de Arrhenius,  $\gamma$ , es una medida de la sensibilidad de la velocidad de reacción con la temperatura, mientras que  $\beta$  representa la máxima variación de la temperatura en el interior de la partícula.

Las curvas obtenidas por estos autores presentan dos aspectos importantes:

- a) La existencia de factores de efectividad superiores a la unidad, cuando el producto de los parámetros  $\beta \cdot \gamma$  es elevado (superior a 3) y el módulo de Thiele entre 0,1 y 2. Este comportamiento es razonable, ya que un valor grande de  $\beta$  implica un calor de reacción elevado, fácil difusión de materia y pobre conducción de calor, mientras que un valor grande de  $\gamma$  implica que la temperatura tiene un efecto importante sobre la velocidad de reacción; entonces, bajo estas condiciones, el calor generado por la reacción no se elimina de la partícula, produciendo un incremento considerable de la temperatura, que, a su vez, tiene una importante repercusión en el valor de la velocidad de reacción, que se ve sensiblemente aumentada contrarrestando el descenso de la misma debido al perfil descendente de concentración, pudiendo ocurrir que el efecto favorable sea superior al desfavorable, en cuyo caso la velocidad de reacción observada será mayor que la velocidad de reacción en condiciones de superficie, y por tanto, el factor de efectividad mayor que la unidad.
- b) Así mismo, se puede observar que las curvas se doblan sobre sí mismas, de modo que para algunos valores del módulo de Thiele (entre 0,1 y 1) hay tres valores posibles del factor de efectividad. Esto implica que las ecuaciones de partida tienen más de una solu

ción. El valor más alto del factor de efectividad, para un valor dado del módulo  $\beta$ , corresponde al valor más elevado del perfil de temperatura en la partícula; en este caso el proceso físico determina la velocidad. La solución para el valor más bajo, que es próximo a la unidad, corresponde a pequeños gradientes de temperatura, la velocidad está determinada por la etapa química. El punto intermedio corresponde a un estado inestable, en el que un pequeño aumento o un pequeño descenso de la temperatura da lugar a un desplazamiento a las condiciones de operación correspondientes al punto superior o al inferior respectivamente.

Estos dos efectos tienen una importancia clave desde el punto de vista del diseño industrial. Así como el primero parece totalmente positivo, pues se trabajaría en unas condiciones de velocidad de reacción mayor, hay que tener en cuenta que este aumento en la velocidad lleva consigo un aumento de temperatura, pudiendo aparecer una serie de inconvenientes, como sinterización de las partículas de catalizador, aparición o favorecimiento de reacciones secundarias, con la consiguiente pérdida de selectividad, etc. Por su parte, el segundo efecto puede llevar consigo variaciones constantes en el valor del coeficiente de efectividad, con el consiguiente alejamiento de las condiciones estables óptimas de funcionamiento programadas.



Algunos autores, siguiendo el desarrollo de Weisz y Hicks, han extendido el estudio de la difusión interna a ciertos casos particulares. Así, Roberts y Satterfield<sup>123</sup> estudian el caso de una reacción simple con cinética del tipo de Langmuir-Hinshelwood.

Weekman y Gorring<sup>124</sup> estudian el problema de reacciones simples con cambio en el número de moles, en condiciones isoterma y con cinéticas de orden 0, 1 ó 2. Resuelven el balance de materia numéricamente en función de un parámetro de cambio de volumen. Encuentran variaciones apreciables entre el factor de efectividad teniendo en cuenta el cambio en el número de moles y el calculado sin introducir esta variable, sobre todo para valores elevados ( $>1$ ) del módulo de Thiele, y estudian además la influencia del orden de reacción en esta diferencia.

Carberry<sup>125</sup> y Butt<sup>126</sup> abordan el problema de un sistema de reacciones en serie de primer orden, resolviendo simultáneamente los balances de materia y energía.

Carberry lo hace convirtiendo las ecuaciones en diferencias finitas y formando una matriz tridiagonal que resuelve por el método de Lapidus<sup>127</sup>, suponiendo una solución y por iteración llegando a la correcta.

Butt resuelve las ecuaciones de incrementos finitos por un método iterativo, ayudándose con un computador digital, y presenta las soluciones en for-

ma análoga a la descrita por Weisz y Hicks.

Ambos autores estudian la intervención de los efectos difusionales en la actividad y selectividad del sistema.

Los trabajos comentados hasta aquí son exclusivamente desarrollos teóricos del problema. Hay una serie de autores que tratan de comprobar la teoría desarrollada con medidas experimentales. Para esta comprobación miden el gradiente de temperatura en el interior de la partícula, así como la diferencia de temperatura entre la corriente gaseosa y la superficie de la partícula, pues suelen experimentar en condiciones en que ambas difusiones, interna y externa, son importantes, para producir diferencias de temperaturas fácilmente medibles. Así mismo, la experimentación suelen llevarla a cabo con una sola pastilla de catalizador de gran tamaño donde insertan finos termopares.

Entre ellos cabe citarse a Butt y colaboradores<sup>128,129</sup>.

Irving y Butt<sup>128</sup> estudian los efectos difusionales en la hidrogenación de benceno utilizando partículas cilíndricas de níquel sobre Kieselguhr de media pulgada de diámetro y altura. El tratamiento teórico que aplican es análogo al utilizado por Weisz y Hicks<sup>122</sup>, y miden la temperatura en el interior de las partículas por medio de termopares muy finos. Distinguen dos zonas en su experimentación, una en que sólo se produce resistencia apreciable al transporte en el interior de los poros, y otra en que se

dan resistencias apreciables también en la película de fluido externa. En este segundo caso, observan que la resistencia importante a la transmisión de calor se da casi exclusivamente en la película gaseosa alrededor de las partículas, mientras que la transferencia de materia encuentra su mayor resistencia en el interior de la partícula de catalizador. La influencia de los gradientes externos de temperatura en la difusión intraparticular la estudian más a fondo Kehoe y Butt<sup>129</sup>. La correspondencia que obtienen entre los valores calculados y experimentales es aceptable. También apunta la influencia de la resistencia en la película sobre la difusión interna Mc Greavy<sup>130</sup>.

En la misma línea se encuentran los trabajos de Trimm y colaboradores<sup>131</sup>. Estos autores investigan conjuntamente la difusión externa e interna en un sistema complejo de reacciones, oxidación de butenos a butadieno sobre óxido de antimonio, envolviendo un total de trece reacciones. Trimm resuelve las ecuaciones diferenciales por incrementos, y los perfiles de temperatura calculados se ajustan aceptablemente a los experimentales, encontrando las resistencias a los transportes de materia y calor en el interior y película gaseosa alrededor de las partículas, respectivamente.

Por otra parte, Carberry y colaboradores, han estudiado ciertos casos particulares de especial interés.

Así, Goldstein y Carberry<sup>132</sup> estudian la selectividad y rendimiento de reacciones complejas so

bre catalizadores que presentan una superficie externa de magnitud comparable a la interna (materiales muy poco porosos).

Carberry y Kulkarni<sup>86</sup> estudian sistemas complejos en los que la resistencia a la transferencia de calor se da mayoritariamente en la película externa y la resistencia a la transferencia de materia, en el interior de la partícula. Así mismo, comparan los valores teóricos de los gradientes de temperatura con los experimentales encontrados por Kehoe y Butt<sup>129</sup>.

Smith, Zahradnik y Carberry<sup>133</sup> tratan el caso de una cinética de orden negativo, oxidación de CO sobre un catalizador de platino.

Como puede apreciarse, la influencia de los fenómenos difusionales sobre la velocidad de reacción ha sido extensamente tratada.

En un reciente libro, Aris<sup>134</sup>, recoge la técnica matemática de los problemas difusionales.

#### 6.2.1.2.- Método de resolución adoptado.

El cálculo de los perfiles de concentración y temperatura se va a abordar en unas condiciones en que no exista una resistencia importante al transporte en la película límite alrededor de las partículas de catalizador. Para ello la velocidad lineal de los

gases en los experimentos destinados a este estudio será suficientemente alta para que la difusión externa no controle la velocidad del proceso global. El estudio de la difusión externa, en condiciones en que la difusión interna no era una resistencia importante ya se abordó en el apartado 6.1.

El cambio en el número de moles, producidas frente a las reaccionadas, no se tuvo en cuenta por razones análogas a las mencionadas al tratar del mecanismo de difusión por flujo forzado.

El método matemático de resolución seguido va a ser numérico, transformando las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de incrementos finitos y empleando un programador digital para resolver el cálculo.

Las ecuaciones (95) y (96) en incrementos finitos quedan:

$$\frac{\Delta^2 C_i}{(\Delta R)^2} + \frac{2}{R_p} \cdot \frac{\Delta C_i}{\Delta R} = \frac{\rho_p (\bar{r}_i)}{D_{ef,i}} \quad (99)$$

$$\frac{\Delta^2 T}{(\Delta R)^2} + \frac{2}{R_p} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta R} = \frac{\rho_p}{K_{es}} \sum_{i=1}^n (\bar{r}_i) (-\Delta H_R^T)_i \quad (100)$$

Supuesta la partícula esférica, y haciendo

$\Delta R = R_p/10$ , se obtiene:

Para el primer incremento:

$$C_{i,1} = C_{i,S} + \frac{\rho_p R_p^2 (\bar{r}_i)}{100 D_{ef,i}} \quad (101)$$

$$T_1 = T_S + \frac{\rho_p R_p^2}{100 K_{es}} \sum_{i=1}^n (\bar{r}_i) (-\Delta H_R^T)_i \quad (102)$$

Para el segundo:

$$C_{i,2} = C_{i,1} + \frac{11}{9} (C_{i,1} - C_{i,S}) + \frac{\rho_p R_p^2 (\bar{r}_i)}{100 D_{ef,i}} \quad (103)$$

$$T_2 = T_1 + \frac{11}{9} (T_1 - T_S) + \frac{\rho_p R_p^2}{100 K_{es}} \sum_{i=1}^n (\bar{r}_i) (-\Delta H_R^T)_i \quad (104)$$

Para el resto de los incrementos:

$$C_{i,k} = C_{i,k-1} + (C_{i,k-1} - C_{i,k-2}) \left(1 + \frac{2}{11-k}\right) + \frac{\rho_p R_p^2 (\bar{r}_i)}{100 D_{ef,i}} \quad (105)$$

$$T_k = T_{k-1} + (T_{k-1} - T_{k-2}) \left(1 + \frac{2}{11-k}\right) + \frac{\rho_p R_p^2}{100 K_{es}} \sum_{i=1}^n (\bar{r}_i) (-\Delta H_R^T)_i \quad (106)$$

Las velocidades de reacción han sido definidas todas como de formación.

#### 6.2.1.2.1.- Programa de cálculo

El programa de cálculo para el uso de un calculador digital, escrito en FORTRAN IV, se realizó, al igual que en el estudio de la difusión externa, aceptando un compromiso entre su complejidad y la generalidad del problema que estudia.

Su organigrama se presenta en la figura 37, y su listado completo se da en el Apéndice D.

Al igual que el programa anterior, puede ser aplicado a cualquier otro sistema, para estudiar el control de la difusión interna, mediante el cambio de un número mínimo de instrucciones.

#### 6.2.1.2.2.- Datos de entrada al programa

Los datos de entrada al programa de difusión interna se especifican en el organigrama del mismo (figura 37).

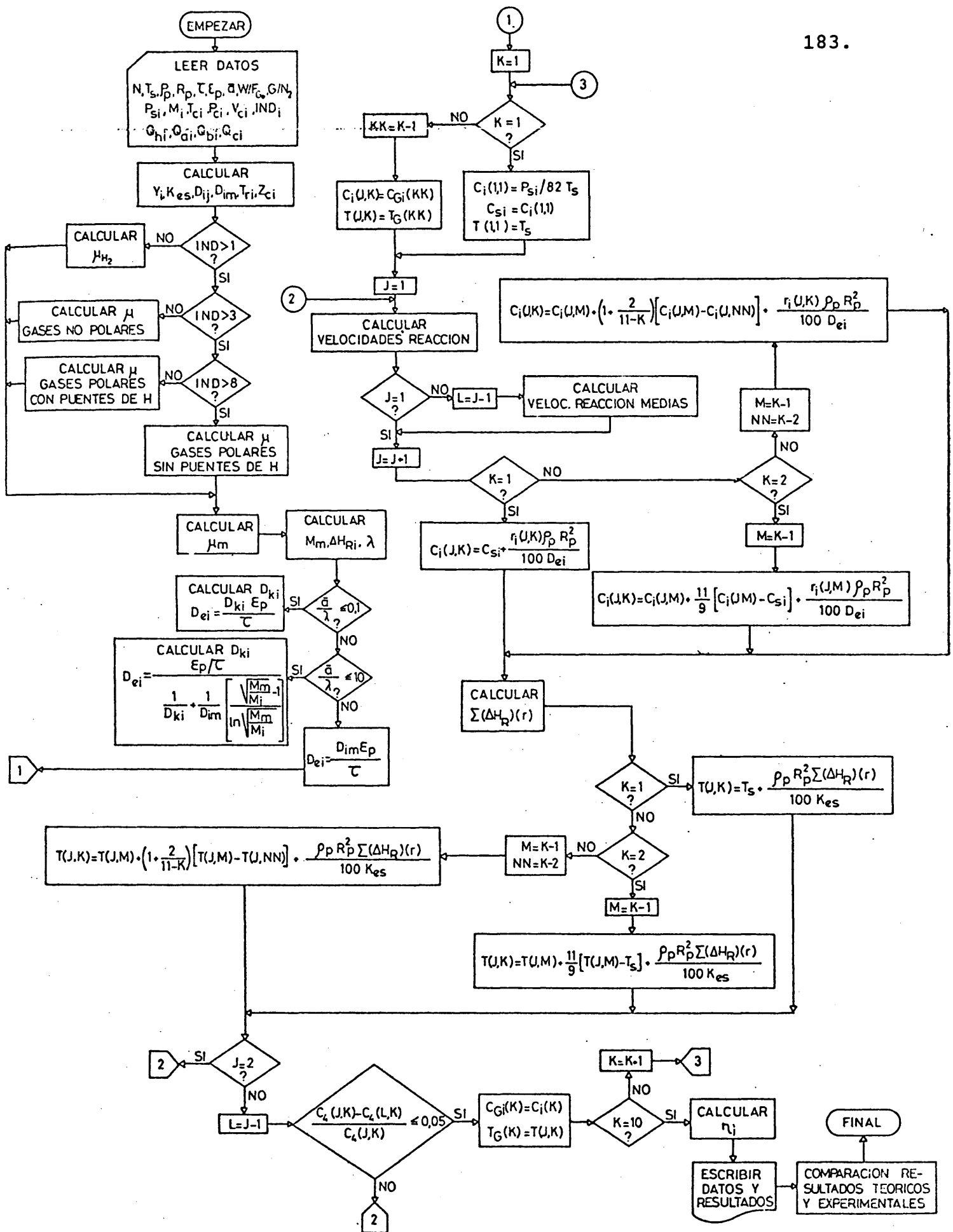


FIG. 37.-ORGANIGRAMA DEL PROGRAMA DE CALCULO DE DIFUSION INTERNA



La primera ficha de datos, al igual que en el programa de difusión externa, describe las condiciones de operación del experimento que se estudia, siendo:

- N: Número de compuestos en la mezcla gaseosa. En este caso 10.
- TS: Temperatura del experimento ( $^{\circ}\text{K}$ ).
- RO: Densidad de partícula. Como se justificó en 3.2.1.1 vale  $2,85 \text{ g/cm}^3$ .
- RA: Radio medio de las partículas de catalizador utilizado en el experimento.
- TAU: Factor de tortuosidad. Valor adoptado 2.
- EPP: Porosidad de partícula. Su valor en este caso es de 0,48 (Apartado 3.2.1.1).
- RAPO: Radio medio de poro. En este caso,  $1,03 \times 10^{-5} \text{ cm}$  (Apartado 3.2.1.1).
- WF: Tiempo de residencia ( $\text{g.cat./mol-g.seg}$ ).
- RGN: Relación molar  $\text{G/N}_2$ .

El resto de los datos necesarios son comunes al programa de difusión externa, y ya fueron comentados en 6.1.2.2.

En este caso es necesario introducir como datos las presiones parciales medias entre la entrada y la salida de los distintos componentes en el experimento, bajo la denominación de  $P_{S,i}$ .

La estimación del factor de tortuosidad y del recorrido libre medio, necesario el primero como dato del programa y el segundo para el desarrollo del cálculo, se incluyen en el Apéndice B.

#### 6.2.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los experimentos realizados, en el mismo aparato y de forma análoga a los descritos para el estudio cinético y la difusión externa, lo fueron manteniendo constantes la velocidad lineal de los gases, 4 cm/seg, y el  $W/F_{G_0}$  igual a 250 g.cat.hr/mol-g G.

Se varió el tamaño de partícula, 0,285 y 0,86 cm de diámetro medio, la temperatura de operación, 300 y 280 °C, y la relación molar de etilenglicol a nitrógeno, 1/1, 1/2 y 1/3.

Además, se aprovecharon los datos obtenidos con un experimento cinético, al igual que en la difusión externa, el denominado en aquella ocasión como DE-1.

Las condiciones de operación y los resultados obtenidos se detallan en la tabla 31.

Igual que en casos anteriores el porcentaje de los distintos compuestos se refiere a las muestras líquidas analizadas por cromatografía.

En este caso, las presiones parciales de cada componente son las medias en el experimento, obtenidas de la manera habitual.

TABLA 31.- Condiciones de operación y resultados obtenidos en los experimentos de difusión interna.

Exp.	$D_p$ (cm)	T (°C)	G/N <sub>2</sub>	Compuesto	(%) <sub>i</sub>	$\bar{P}_i$ (at) × 10 <sup>3</sup>
DI-1	0,065	300	1/1	Gdo	1,939	4,555
				Dx	0,087	0,14
				Et	0,766	2,34
				Actdo	0,566	1,82
				DG	0,356	0,48
				Gx	0,184	0,45
				G	95,47	444,655
				H <sub>2</sub> O	0,63	4,92
				H <sub>2</sub>	-----	3,115
				N <sub>2</sub>	-----	447,645
DI-2	0,285	300	1/1	Gdo	4,92	11,64
				Dx	0,26	0,40
				Et	1,74	5,34
				Actdo	1,50	4,84
				DG	0,96	1,27
				Gx	0,50	1,285
				G	88,56	430,95
				H <sub>2</sub> O	1,56	12,25
				H <sub>2</sub>	-----	8,87
				N <sub>2</sub>	-----	440,18
DI-3	0,285	300	1/2	Gdo	1,82	2,88
				Dx	0,14	0,14
				Et	0,63	1,29
				Actdo	0,53	1,11
				DG	0,34	0,29
				Gx	0,18	0,30
				G	95,79	299,44
				H <sub>2</sub> O	0,57	2,97
				H <sub>2</sub>	-----	2,19
				N <sub>2</sub>	-----	607,41

TABLA 31.- Continuación.

Exp.	$D_p$ (cm)	T (°C)	G/N <sub>2</sub>	Compuesto	(%) <sub>i</sub>	$\bar{P}_i$ (at) × 10 <sup>3</sup>
DI-4	0,285	300	1/3	Gdo	1,72	1,93
				Dx	0,17	0,125
				Et	0,57	0,83
				Actdo	0,47	0,71
				DG	0,24	0,15
				Gx	0,19	0,21
				G	96,12	221,23
				H <sub>2</sub> O	0,52	1,94
				H <sub>2</sub>	-----	1,52
				N <sub>2</sub>	-----	680,51
DI-5	0,285	280	1/1	Gdo	2,00	4,73
				Dx	0,14	0,24
				Et	0,57	1,79
				Actdo	0,46	1,47
				DG	0,76	1,03
				Gx	0,20	0,525
				G	95,29	447,38
				H <sub>2</sub> O	0,59	4,77
				H <sub>2</sub>	-----	3,99
				N <sub>2</sub>	-----	450,07
DI-6	0,285	280	1/2	Gdo	1,10	1,70
				Dx	0,13	0,13
				Et	0,34	0,67
				Actdo	0,26	0,54
				DG	0,35	0,31
				Gx	0,12	0,18
				G	97,35	298,73
				H <sub>2</sub> O	0,35	1,78
				H <sub>2</sub>	-----	1,39
				N <sub>2</sub>	-----	601,78

TABLA 31.- Continuación.

Exp.	D <sub>p</sub> (cm)	T (°C)	G/N <sub>2</sub>	Compuesto	(%) <sub>i</sub>	$\bar{P}_i$ (at) × 10 <sup>3</sup>
DI-7	0,285	280	1/3	Gdo	0,62	0,73
				Dx	0,10	0,08
				Et	0,19	0,29
				Actdo	0,15	0,23
				DG	0,18	0,12
				Gx	0,06	0,075
				G	98,50	226,00
				H <sub>2</sub> O	0,20	0,80
				H <sub>2</sub>	-----	0,59
				N <sub>2</sub>	-----	678,93
DI-8	0,86	300	1/1	Gdo	3,90	9,18
				Dx	0,20	0,32
				Et	1,31	4,02
				Actdo	1,11	3,56
				DG	0,75	1,00
				Gx	0,40	0,95
				G	91,15	437,04
				H <sub>2</sub> O	1,18	9,22
				H <sub>2</sub>	-----	7,06
				N <sub>2</sub>	-----	443,65
DI-9	0,86	280	1/1	Gdo	1,14	2,74
				Dx	0,92	0,145
				Et	0,34	1,10
				Actdo	0,25	0,85
				DG	0,42	0,58
				Gx	0,10	0,28
				G	96,48	451,29
				H <sub>2</sub> O	0,35	2,82
				H <sub>2</sub>	-----	2,20
				N <sub>2</sub>	-----	452,995

### 6.2.3.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como en el caso del estudio de la difusión externa, la interpretación de los resultados se ha realizado por medio del programa de cálculo elaborado al efecto, cuyo organigrama se ofrece en la figura 37.

Como en él puede apreciarse, el programa calcula los perfiles de concentración de los distintos componentes -por medio de las ecuaciones (101), (103) y (105)- y el perfil de temperatura -ecuaciones (102), (104) y (106)- en el interior de las partículas catalíticas.

Entre los datos que se pueden obtener mediante el uso del programa se han seleccionado, como representativos, los que se muestran en la figura 38 y en la tabla 32.

En la primera, se describen los perfiles de la concentración de etilenglicol, en los distintos experimentos, en función del radio de partícula; mientras que en la tabla 32 se muestran las temperaturas calculadas para el centro de las partículas y el factor de efectividad del etilenglicol en los distintos experimentos.

Si bien los perfiles de concentración del etilenglicol aparecen totalmente lógicos, mayor descenso en los experimentos de mayor  $D_p$ , más alta temperatura y mayor relación  $G/N_2$ , en el factor de efectividad se dan dos valores demasiado bajos -experimentos

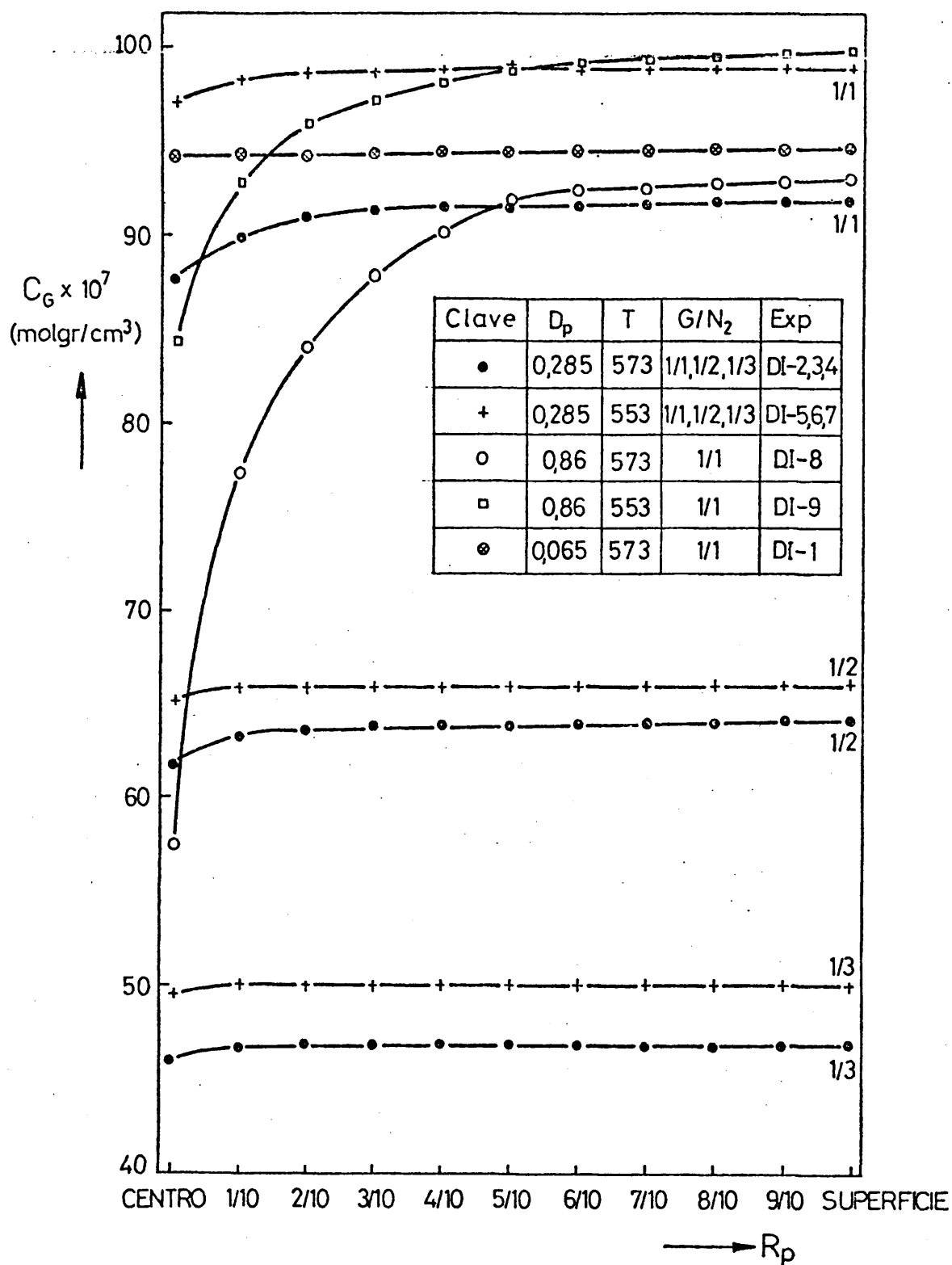


FIG. 38.-PERFILES DE LA CONCENTRACION DE ETILENGLICOL EN LOS DISTINTOS EXPERIMENTOS.

DI-3 y DI-9- debidos a acumulación de errores experimentales y de cálculo. Sin embargo, parece aceptable la descripción del estudio proporcionada por el programa de cálculo.

TABLA 32.- Resultados proporcionados por el programa de difusión interna.

Exp.	T centro part.	$\eta_G$
DI-1	573,00	0,95
DI-2	572,88	0,765
DI-3	572,88	0,58
DI-4	573,00	0,94
DI-5	552,88	0,805
DI-6	553,00	0,98
DI-7	553,00	0,99
DI-8	572,78	0,57
DI-9	552,88	0,46

El resto de datos asequibles del programa de cálculo puede obtenerse del listado completo del mismo, que se muestra en el Apéndice D.



## 7. RESUMEN Y CONCLUSIONES

## 7.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 7.1.- RESUMEN

En la presente Memoria se informa de los resultados obtenidos al investigar la deshidrogenación del etilenglicol catalizada por óxido de zinc, así como, el estudio realizado de las técnicas estimativas y experimentales comúnmente utilizadas en el cálculo de los parámetros de diseño de lechos fijos, desde el punto de vista térmico y difusional.

Los experimentos para la determinación de los productos y ecuaciones cinéticas del sistema de reacciones fueron realizados en un lecho fijo a presión atmosférica. Los experimentos para el estudio térmico del lecho se realizaron, igualmente, en un lecho fijo.

Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gas-líquido mediante el empleo de dos columnas, una de ellas rellena de Polipropylene glycol sobre Chromosorb W AW al 15% (donde se inyectaban las muestras de reacción puras con alcohol amílico como patrón interno), y la otra, rellena de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W AW al 20% (donde se inyectaba la muestra de reacción combinada con OFDA y utilizando alcohol bencílico como patrón interno).

Después de unos experimentos previos, para determinar las condiciones de velocidad lineal de los gases y el tamaño de partícula del catalizador, en

que las etapas físicas no presentaban una resistencia apreciable al proceso global, se procedió al estudio cinético del sistema de reacciones en reactor diferencial. Para ello se realizaron experimentos a distintas diluciones del reaccionante en nitrógeno, relaciones molares 1:1, 1:2 y 1:3, y dentro de cada una de ellas a seis temperaturas diferentes, 300, 280, 275, 260, 240 y 220 °C, con objeto de determinar lo más exactamente posible valores experimentales de la velocidad de reacción (ya es sabido la gran dependencia de esta magnitud con la temperatura) para su posterior utilización en los estudios de difusión.

El estudio térmico del lecho se basó en calcular y estimar los dos parámetros necesarios para el diseño de un reactor según un modelo heterogéneo, es decir, la conductividad térmica efectiva de lecho y la conductividad térmica efectiva de partícula.

La conductividad térmica efectiva de lecho se calculó experimentalmente en el equipo instalado al efecto, haciendo variar tres magnitudes: el diámetro medio de partícula de catalizador (1025, 650 y 410  $\mu$ ), el caudal másico del fluido (0,032, 0,044, 0,063 y 0,079 g/cm<sup>2</sup>.seg) y el nivel de temperatura en el interior del lecho (103, 133, 180, 212 y 285 °C). Así mismo, se determinó este coeficiente de transporte por dos técnicas estimativas diferentes, una de ellas basada en la contribución proporcionada por los diferentes mecanismos, y la otra, en la adición de la transmisión en dirección radial a la conductividad térmica efectiva estancada de lecho (que a su vez fue estimada a partir de las propiedades del sistema).

Para el primer método estimativo mencionado se desarrolló un programa, para un calculador digital, escrito en FORTRAN IV.

El cálculo de la conductividad térmica efectiva de partícula se realizó, igualmente, experimental y estimativamente. Las medidas experimentales se realizaron por un método estacionario comparativo en un aparato clásico para este tipo de experimentación. La estimación se realizó por tres métodos diferentes descritos en bibliografía.

A continuación, se procedió al estudio de la difusión externa. Para ello, se realizaron experimentos en que ésta fuera la resistencia controlante de la velocidad del proceso global. Los coeficientes de transporte de materia y calor se estimaron mediante un programa de cálculo en FORTRAN IV realizado al efecto, para posteriormente, y con los datos de velocidad de reacción encontrados en los experimentos realizados, calcular la presión de cada componente y la temperatura en la interfase fluido-partícula. Estos valores sustituidos en las ecuaciones cinéticas proporcionaban los valores estimados de velocidad de reacción, que se comparaban con los obtenidos experimentalmente, comprobando así la bondad del método estimativo de los coeficientes de transporte.

El estudio de la difusión interna precisó, así mismo, de la realización de un programa de cálculo en FORTRAN IV, para estimar el perfil de concentraciones y temperatura en el interior de las partículas de catalizador a partir de los datos de presiones par

ciales obtenidos experimentalmente, cuando esta etapa física controlaba la velocidad del proceso. También se procedía al cálculo de la velocidad media estimada en las partículas del catalizador, generadas por los perfiles de concentración y temperatura, y su comparación con los datos experimentales.

La experimentación para el estudio de ambas difusiones fue realizada en la misma instalación en que se realizaron anteriormente los experimentos cinéticos.

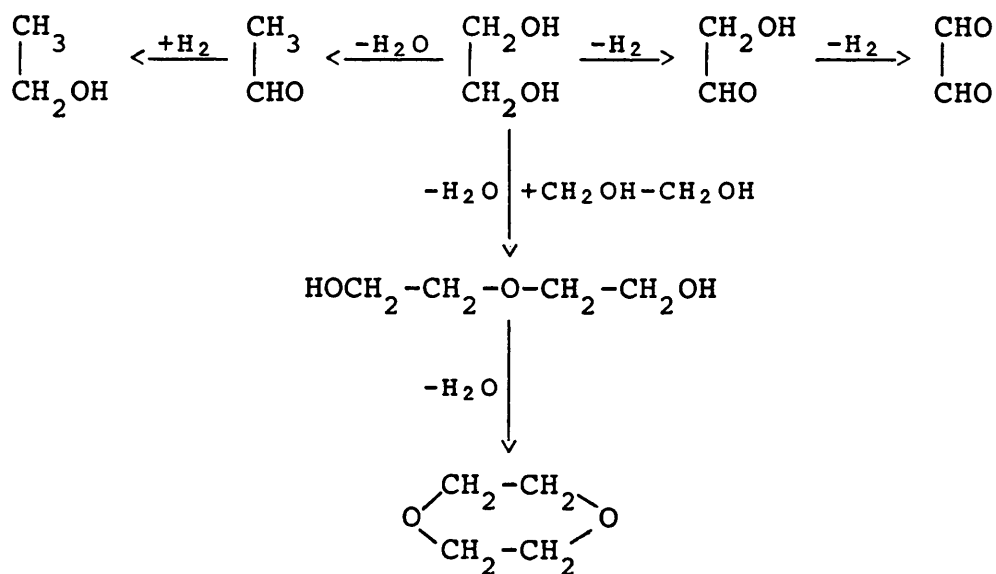
#### 7.2.- CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten establecer las siguientes conclusiones:

- 1.- La reacción de deshidrogenación del etilenglicol catalizada por óxido de zinc rinde, mayoritariamente, los siguientes productos: glicolaldehído, glioxal, dietilenglicol, dióxano, acetaldehído y etanol.
- 2.- Se ha desarrollado un método para analizar una mezcla formada por los compuestos citados en la conclusión anterior. Los productos de reacción, junto con el etilenglicol no reaccionado, pueden analizarse cuantitativamente por cromatografía de gas-líquido me-

dianete el empleo de dos columnas: Las muestras de reacción se analizan, primeramente, en una columna con Polipropyleneglycol al 15% sobre Chromosorb W AW, y posteriormente, las mismas muestras, previa combinación con o-fenilendiamina, se inyectan en una columna de Carbowax 20 M al 20% sobre Chromosorb W AW. En la primera columna se determinan cuantitativamente los siguientes compuestos: acetaldehído, etanol, dioxano, glicolaldehído y etilenglicol. En la segunda columna se determinan: etilenglicol, glioxal y dietilenglicol.

3.- Se ha establecido el siguiente esquema representativo del proceso de deshidrogenación catalítica de etilenglicol con óxido de zinc:



- 4.- El estudio cinético realizado con un reactor diferencial, entre 220 y 300 °C, permite deducir las siguientes ecuaciones cinéticas:

Velocidad de formación del glicolaldehído:

$$r_{\text{Gdo}} = 6,38 \times 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{16620,5}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2 - 4,58 \times 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{16641,8}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2$$

Velocidad de formación del glioxal:

$$r_{\text{Gx}} = 4,58 \times 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{16641,8}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2$$

Velocidad de formación del acetaldehído:

$$r_{\text{Actdo}} = 4,74 \times 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{19252,6}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2 - 5,83 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{18407,6}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2$$

Velocidad de formación del etanol:

$$r_{\text{Et}} = 5,83 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{18407,6}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2$$

Velocidad de formación del dietilenglicol:

$$r_{\text{DG}} = 6,82 \times 10^1 \cdot \exp\left(-\frac{7256,0}{T}\right) \cdot \bar{P}_G^2 - 1,33 \times 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{8951,1}{T}\right) \cdot \bar{P}_G$$

Velocidad de formación del dioxano:

$$r_{Dx} = 1,33 \times 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{8951,1}{T}\right) \cdot \bar{P}_G$$

- 5.- La experimentación llevada a cabo para determinar la conductividad térmica efectiva del lecho, correlacionados los datos en forma de gráfica de  $Pe_H$  vs.  $Re$ , permite establecer que el primer número adimensional es una función continua del segundo, resultando la dispersión de los puntos experimentales en un margen aceptable.
- 6.- Los dos métodos estimativos ensayados para obtener la conductividad térmica efectiva de lecho, método de contribución por mecanismos y método de adición a la conductividad térmica efectiva estancada de lecho, no rinden unos valores muy acordes con los experimentales para el sistema estudiado; si bien, el segundo método proporciona valores bastante más aproximados que el primero. Cabe destacar que la tendencia en la variación del  $Pe_H$  en función del  $Re$  es muy parecida para los dos métodos estimativos y para los datos experimentales.
- 7.- La determinación experimental de la conductividad térmica efectiva de partícula del óxido de zinc, para una porosidad de la misma de 0,48, permite puntualizar que dicha pro-



piedad disminuye al aumentar el nivel térmico, y, por otra parte, que presenta un orden de magnitud anormalmente elevado en comparación con los citados en la bibliografía para partículas de otros materiales catalíticos. Esta discrepancia es explicable teniendo en cuenta que el óxido de zinc presenta una distribución de tamaño de poros unimodal (únicamente macroporosidad), lo que introduce una porosidad global de partícula relativamente baja.

- 8.- De los tres métodos estimativos ensayados para calcular la conductividad térmica efectiva de partícula, sólo el propuesto por Butt rinde unos valores concordantes con los obtenidos experimentalmente para el óxido de zinc.
- 9.- El programa de cálculo desarrollado para el estudio de la difusión externa permite estimar los coeficientes de transferencia de materia y calor, las presiones parciales de los distintos componentes y la temperatura en la interfase fluido-partícula. La comparación entre la presión parcial estimada y experimental en la interfase del etilenglicol -único componente al que se pueden aplicar las ecuaciones cinéticas- es aceptable hasta una velocidad lineal de los gases de 1 cm/seg; para velocidades lineales menores, los resultados no son concordantes.

- 10.- El programa de cálculo desarrollado para el estudio de la difusión interna permite establecer los gradientes de concentración de los distintos componentes de la mezcla gaseosa y el perfil de temperatura en el interior de las partículas catalíticas. Se ha establecido que la difusión interna no es controlante para partículas de catalizador menores o iguales a 0,065 cm de diámetro. Así mismo, se ha comprobado que la resistencía a la difusión es significativa en la velocidad global del proceso para partículas de 0,285 cm de diámetro o mayores. La concordancia entre los resultados teóricos y experimentales es buena.
- 11.- Cabe citar como conclusión más general del presente trabajo, que los métodos actuales de predicción de coeficientes de transporte, al menos para el presente sistema y las condiciones de operación adoptadas, no rinden unos resultados satisfactoriamente concordantes con los experimentales. Parece indispensable comprobar los estudios desarrollados en el presente trabajo con otros sistemas y otras condiciones, quizás más cercanas a las de operación industrial.

## 8. NOMENCLATURA

## 8.- NOMENCLATURA

A:	Area de pico ( $\text{cm}^2$ ) (cromatografía).
$\bar{a}$ :	Radio medio de poro ( $\text{\AA}$ ).
AA:	Alcohol amílico.
AB:	Alcohol bencílico.
Actdo:	Acetaldehído.
$A_m$ :	Area externa de catalizador por unidad de masa del mismo ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ).
$A_\lambda$ :	Absorbancia a una longitud de onda $\lambda$ .
C:	Concentración ( $\text{mol-g}/\text{cm}^3$ ).
$C_g$ :	Concentración ( $\text{g}/\text{l}$ ).
$C_p$ :	Calor específico a presión constante ( $\text{cal}/\text{mol-g}^\circ\text{C}$ ).
$C_v$ :	Calor específico a volumen constante ( $\text{Cal}/\text{mol-g}^\circ\text{C}$ ).
D:	Coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ).
$D_{\text{ef}}$ :	Coeficiente de difusión efectivo ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ).
DG:	Dietilenglicol.
$D_k$ :	Coeficiente de difusión de Knudsen ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ).
$D_{\text{kef}}$ :	Coeficiente de difusión de Knudsen efectivo ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ).
$D_L$ :	Coeficiente de difusión longitudinal en el interior del lecho ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ).
DNFH:	2,4-dinitrofenilhidracina.
$D_p$ :	Diámetro de partícula del catalizador (cm).
$D_R$ :	Coeficiente de difusión radial en el interior del lecho ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ).
$D_T$ :	Diámetro del reactor (cm).

Dx:	Dioxano.
E:	Energía de activación (cal/mol-g).
Et:	Etanol.
f:	Factor de calibrado (cromatografía).
$F_{G_o}$ :	Alimentación de etilenglicol (mol-g/hr).
FHAl:	2,4-dinitrofenilhidrazona de un aldehído (Al).
FHGdo:	2,4-dinitrofenilhidrazona del glicolaldehído.
FHGx:	2,4-dinitrofenilhidrazona del glioxal.
G:	Velocidad másica ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{seg}$ ). Etilenglicol.
g:	masa (g).
Gdo:	Glicolaldehído.
$G/N_2$ :	Relación molar etilenglicol a nitrógeno.
Gx:	Glioxal.
h:	Coeficiente de transmisión de calor ( $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{seg } ^\circ\text{C}$ ).
$h_c$ :	Coeficiente de transmisión de calor por convección del fluido ( $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{seg } ^\circ\text{C}$ ).
$h_p$ :	Coeficiente de transmisión de calor por conducción de las partículas sólidas en contacto ( $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{seg } ^\circ\text{C}$ ).
$h_r$ :	Coeficiente de transmisión de calor por radiación ( $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{seg } ^\circ\text{C}$ ).
$\Delta H_j^O$ :	Calor de formación standard (cal/mol-g).
$\Delta h_o$ :	Pérdida de carga en el orificio medidor (cm.c.a.).
$\Delta H_R^O$ :	Calor de reacción standard (cal/mol-g).
$\Delta H_R^T$ :	Calor de reacción a la temperatura T (cal/mol-g).

$K$ :	Constante específica de velocidad.
$K_B$ :	Constante de Boltzmann ( $\text{g.cm}^2/\text{seg}^2.\text{°C}$ ).
$K_c$ :	Coefficiente de transferencia de materia ( $\text{cm/seg}$ ).
$K_e$ :	Conductividad térmica efectiva de lecho ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$K_{eo}$ :	Conductividad térmica efectiva global de lecho ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$K_e^o$ :	Conductividad térmica efectiva estancada de lecho ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$K_{es}$ :	Conductividad térmica efectiva de partícula sólida ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$(K_e)_{tr}$ :	Contribución a la conductividad térmica efectiva de lecho por mezcla radial ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$K_G$ :	Coefficiente de transferencia de materia ( $\text{mol-g/cm}^2.\text{seg.at}$ ).
$K_o$ :	Factor de frecuencia.
$K_p$ :	Conductividad térmica debida a la conducción entre partículas sólidas en contacto ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$K_r$ :	Conductividad térmica del fluido debida al mecanismo de radiación ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$K_s$ :	Conductividad térmica de la fase sólida ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$K_{ser}$ :	Conductividad térmica del sólido por mecanismos seriados ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$K_t$ :	Conductividad térmica del fluido por difusión molecular ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$K_{td}$ :	Conductividad térmica del fluido debida a difusión turbulenta ( $\text{cal/cm.seg.°C}$ ).
$L$ :	Longitud del reactor ( $\text{cm}$ ).
$L_c$ :	Paso de luz en las cubetas de espectrofotometría ( $\text{cm}$ ).

$l_p$ :	Distancia efectiva entre centros de partículas sólidas contiguas en el lecho (cm).
$l_s$ :	Longitud efectiva de partícula sólida (cm).
$l_v$ :	Longitud efectiva de la película de fluido entre dos partículas sólidas adyacentes (cm).
M:	Peso molecular (g/mol-g).
$M_R$ :	Muestra de reacción.
N:	Velocidad de transferencia de materia (mol-g/cm <sup>2</sup> .seg).
n:	Número de moles (mol-g). Orden de reacción.
$N_L$ :	Número de partículas sólidas por unidad de longitud en el interior del lecho en dirección radial
OFDA:	o-fenilendiamina.
P:	Presión (at).
$\bar{P}$ :	Presión parcial media entre la entrada y la salida del reactor (at).
$\Delta P$ :	Pérdida de carga en el lecho (mm de Hg).
$P_c$ :	Presión crítica (at).
$\bar{P}_M$ :	Presión parcial media entre diferentes experimentos (at).
$P_o$ :	Presión en el orificio medidor (mm de Hg) = = Presión atmosférica + sobrepresión.
q:	Velocidad de transferencia de calor (cal/cm <sup>2</sup> .seg).
$q_o$ :	Caudal a través del orificio medidor en las condiciones del mismo (cm <sup>3</sup> /seg).
R:	Distancia radial de lecho o de partícula (cm).
r:	Velocidad de reacción (mol-g/g.cat.hr)

$R_o$ :	Radio de lecho (cm).
$R_p$ :	Radio de partícula (cm).
$R/R_o$ :	Posición radial en el interior del lecho.
$S$ :	Sección transversal del lecho (cm <sup>2</sup> ).
$S_g$ :	Superficie específica del catalizador (m <sup>2</sup> /g).
$T$ :	Temperatura (°K).
$T_b$ :	Temperatura normal de ebullición (°K).
$T_c$ :	Temperatura crítica (°K).
$T_r$ :	Temperatura reducida = $\frac{T}{T_c}$ .
$t_R$ :	Tiempo de retención (min).
$U_L$ :	Velocidad lineal de los gases (cm/seg).
$U_{mf}$ :	Velocidad mínima de fluidización (cm/seg).
$V_b$ :	Volumen molecular a la temperatura de ebullición (cm <sup>3</sup> /mol-g).
$V_c$ :	Volumen crítico (cm <sup>3</sup> /mol-g).
$V_g$ :	Volumen de poros del catalizador (cm <sup>3</sup> /g).
$W$ :	Peso de catalizador (g).
$W'$ :	Peso de un componente (g) (cromatografía).
$X$ :	Conversión.
$Y$ :	Fracción molar.
$Z$ :	Profundidad de lecho (cm).
$Z_c$ :	Factor de compresibilidad crítico.



Módulos adimensionales

$$Pe_H: \quad \text{Número de Peclet de calor modificado} = \frac{C_p \cdot D_p \cdot G}{K_e}.$$

$$Pe_M: \quad \text{Número de Peclet de materia modificado} = \frac{D_p \cdot U_L}{D_{ef}}.$$

$$Pr: \quad \text{Número de Prandtl} = \frac{C_p \cdot \mu}{K_t}.$$

$$Re: \quad \text{Número de Reynolds} = \frac{G \cdot D_p}{\mu}.$$

$$Sc: \quad \text{Número de Schmidt} = \frac{\mu}{D \cdot \rho}$$

$$Sh: \quad \text{Número de Sherwood} = \frac{K_c \cdot D_p}{D}.$$

$$St: \quad \text{Número de Stanton} = \frac{h}{C_p \cdot G}.$$

$$\gamma: \quad \text{Número de Arrhenius} = \frac{E}{RT}.$$

$$\phi: \quad \text{Módulo de Thiele} = R_o \sqrt{\frac{K_j \cdot C_i^{n-1}}{D_{ef}}}$$

Símbolos griegos

- $\alpha$ :      Parámetro del calor específico (cal/mol-g°C).  
Velocidad másica en la dirección radial/velocidad másica en la dirección del flujo del fluido en el interior del lecho.
- $(\alpha\beta)$ :    Parámetro de la ecuación (56).
- $\beta$ :      Parámetro del calor específico (cal/mol-g °C<sup>2</sup>).  
Parámetro de la ecuación (57) =  $\frac{1}{D_p}$   
$$\left(\frac{\Delta T}{T_S \text{ máx.}}\right) = \frac{C_s \cdot H_R^T \cdot D_{ef}}{K_{es} \cdot T_S} \text{ (difusión interna).}$$
- $\gamma$ :      Parámetro del calor específico (cal/mol-g °C<sup>3</sup>).  
Parámetro de la ecuación (57) =  $\frac{1}{D_p}$ .  
Número adimensional de Arrhenius.
- $\varepsilon$ :      Porosidad de lecho.
- $\varepsilon_o$ :      Constante de fuerza de Lennard-Jones.
- $\varepsilon_p$ :      Porosidad de partícula.
- $\varepsilon_\lambda$ :      Coeficiente de extinción.
- $\phi$ :      Parámetro de la ecuación (57) =  $\frac{1}{D_p}$ .
- $\lambda$ :      Recorrido libre medio (cm).  
Longitud de onda (nm).

- $\mu$ : Viscosidad (poises).
- $\nu$ : Emisividad.
- $\eta$ : Factor de efectividad.
- $\Omega_D, \Omega_V$ : Integrales de colisión.
- $\rho$ : Densidad del fluido ( $\text{g/cm}^3$ ).
- $\rho_p$ : Densidad de partícula de catalizador ( $\text{g/cm}^3$ ).
- $\sigma$ : Constante de fuerza de Lennard-Jones.
- $\tau$ : Factor de tortuosidad.
- (%): Porcentaje en tanto por ciento en peso.

Subíndices

- I: Valor de la magnitud en la interfase fluido-partícula.
- i: Valor de magnitud para el componente i.
- ij: Relativo a los componentes i y j.
- im: Valor del coeficiente para el componente i en la mezcla de gases.
- j: Valor de la magnitud para la reacción j.
- m: Valor de la magnitud para la mezcla de gases.  
Valor de la magnitud para la muestra a analizar (cromatografía).
- o: Valor para el patrón interno (cromatografía).
- S: Valor de la magnitud en la superficie de la partícula catalítica.

## 9. BIBLIOGRAFIA

## 9.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- KIRK,R.E. y OTHMER,D.F.; "Encyclopedia of Chemical Technology". Vol.VII, Ed. Interscience Encyc., Nueva York (1951).
- 2.- BOHMFALK Jr.,J.F., Mc NAMEE,R.W. y BARRY,R.P.; *Ind. Eng. Chem.* 43(4), 786 (1951).
- 3.- Mc NAMEE,R.W. y DUNN,J.T.; Patentes U.S.A. 2,339,282 y 2,339,346-8. Enero 1944.
- 4.- Patente B.A.S.F. Ale. 1,244, 759. Julio 1967.
- 5.- NISHIKAWA,G., TANAKA,T. y MURAYANA,Y.; Patente Japonesa 68,25,966. Noviembre 1968.
- 6.- SIMINOVICI,R., TITEI,C., BUDISTEAM,N. y ALBER, F.M.; *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 240(6), 386 (1968).
- 7.- ZNOJDZIN,A.; Patente Polonia 57,126. Marzo 1969.
- 8.- HOTANAHALLI,SS. y CHANDALIA,S.A.; *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 22(12), 1243 (1972).*Chem.Abst.* 78, 97080x
- 9.- GOULAY,G.; Patente Británica 1,130,760. Octubre 1968.
- 10.- BREDENBERG,J.B., NYMAN,G.A., MAHONEN,P y RAUTOMA,E.; *Kem. Teollism.* 27(12), 903 (1970). *Chem. Abst.* 74, 87141w.

- 11.- COSTA NOVELLA,E., VAZQUEZ UÑA,G. y GONZALEZ MARTIN,J.M.; An. *Quim.* 68(3), 325 (1972).
- 12.- KEAVENEY,W.P., RUSH,R.V. y PAPPAS,J.J.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 8(1), 89 (1969).
- 13.- HORIIE,S., FUJII,C. y KOSAI,Y.; Patente Alema na 2,022,567. Diciembre 1970.
- 14.- CAMPBELL,D.U.; Patentes Alemanas 2,158,343-4. Patentes Británicas 55,787-8/70. Noviembre 1970.
- 15.- HOWE,B.K., HARDY,F.R.F. y CLARKE,D.A.; Patente Británica 1,273,517. Mayo 1972.
- 16.- HOTANAHALLI,S.A. y CHANDALIA,S.B.; *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 24, 299 (1974). *Chem. Abst.* 81, 104659k.
- 17.- MOROZOV,L.G., DRUZ,V.A., GOROKHOV,A.P. y FAS-MAN,A.B.; *Khimiya I Khim. Tekhnol.* 15, 89 (1974).
- 18.- MOROZOV,L.G., DRUZ,V.A., GOROKHOV,A.P. y FAS-MAN,A.B.; *Khimiya I Khim. Tekhnol.* 15, 92 (1974).
- 19.- KHAMRUI,D.K., MUKHERJEE,D.C. y SENGUPTA,K.K.; *Indian J. Chem.* 13, 1288 (1975). *Chem. Abst.* 83, 205516h.
- 20.- TOSHIMITSU,T., SNEYAMA,T., MIZUTSU,M., NAKAMU-RA,T. y FUJITA,T.; Patente Japonesa 74,24,047. Junio 1974.

- 21.- AHMAD,M, AWAN,M.H. y MOHAMMAD,D.; *J. Chem. Soc.* 39, 945 (1968).
- 22.- PETRYAEV,E.P., VETROV,V.S., GRUSHEVICH,L.E. y KALYAZIN,E.P.; *Vestn. Beloruss. Univ.* 2(2), 6 (1971).
- 23.- PIKAEV,A.K. y KARTASHEVA, L.I.; *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 7, 395 (1975). *Chem. Abst.* 83, 123974s.
- 24.- STOCKHAUSEN,K.; *Atomkern Energie* 24(1), 51 (1974).
- 25.- SEIDLER,F. y VON SONNTAG,C.; *Z. Naturforsch* B24(6), 780 (1969). *Chem. Abst.* 71, 65960y.
- 26.- VETROV,V.S., KALYAZIN, E.P., PETRYAEV,E.P. y SOKOLOV,V.N.; *Khym. Vys. Energ.* 7(4), 380 (1973).
- 27.- VETROV,V.S., KALYAZIN,E.P. y PETRYAEV,E.P.; *Khim. Vys. Energ.* 9(3), 238 (1975).
- 28.- MICHEL,J.P., RIGONARD,M., BERGER,G. y SAINT-LOBE,L.; *Staerke* 27(11), 363 (1975).
- 29.- KOBAYASHI,T., FUNAHASHI,K y HIROSE,I.; *Patente Japonesa* 69,11,887. Mayo 1969.
- 30.- YUKAWA,T., KAWASAKI,K y WATAMATSU,H.; *Patente Alemana* 2,427,954. Enero 1975.
- 31.- CARBERRY,J.J.; *Ind. Eng. Chem.* 58(10), 40 (1966).



- 32.- HACKMAN, R.H. y TRIKOJUS, V.M.; *Biochem. J.* 51, 653 (1952).
- 33.- MEZZETTI, T., RUFINI, S. y LATO, M.; *J. Chromatogr.* 63, 329 (1971).
- 34.- MEZZETTI, T., LATO, M., RUFINI, S. y CIUFFINI, G.; *J. Chromatogr.* 74(2), 273 (1972).
- 35.- PARTRIDGE, S.M.; *Biochem. J.* 42, 238 (1948).
- 36.- JONES, L.A.; *J. Org. Chem.* 26, 228 (1961).
- 37.- KLIEGMAN, J.M. y BARNES, R.K.; *J. Org. Chem.* 38(3), 556 (1973).
- 38.- KENULA, W., BUTKIEWICZ, K. y SYBILSKI, D.; "Modern Aspects of Polarography", Plenum Press, Nueva York (1966).
- 39.- KOLOKOLOV, B.N., BYCHKOVA, L.V., BRODSKII, M.S. y YALTER, Yu.A.; *Zavod. Lab.* 37(8), 904 (1971).
- 40.- WASA, T. y MUSHA, S.; *Bull. Univ. Osaka Prefect. Ser. A*17(1), 139 (1968). *Chem. Abst.* 69, 82897j.
- 41.- YALTER, Yu.A., BRAGINA, S.I., KOLOKOLOV, B.N. y BRODSKII, M.S.; *Zavod. Lab.* 40(7), 779 (1974).
- 42.- MUSHA, S. y WASA, T.; *Bull. Chem. Soc. Japan* 39 1902 (1966).
- 43.- POPA, M., WOHL, L., ARIZAN, S. y DIMOFTE, L.; *Lucr. Conf. Nat. Chim. Anal.* 1, 39 (1971). *Chem. Abst.* 76, 148570a.

- 44.- MEDONOS,V., RUZICKA,V., KALINA,J. y MARHOUL,A.;  
*Collect. Czech. Chem. Commun* 33(12), 4393  
(1968).
- 45.- GASCO,L.; "Teoría y Práctica de la Cromatografía en Fase Gaseosa", Ed. J.E.N., Madrid (1969).
- 46.- BAYON CAJA,A.; Tesis Doctoral, Madrid (1975).
- 47.- SMITH,J.M.; "Chemical Engineering Kinetics",  
2<sup>a</sup> ed., Cap.8, McGraw-Hill, Tric., Nueva York  
(1970).
- 48.- WHEELER,A., en Emmet,P.H. (ed.); "Catalysis",  
Vol.II, Cap.2, Reinhold P. Corp., Nueva York  
(1955).
- 49.- OTERO,A.R. y CORELLA,J.; *An. de la R.S.E.de Fís. y Quím. QUIMICA*, 67, 1207 (1971).
- 50.- PERRY,J.H. (ed.); "Chemical Engineers Handbook",  
4<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill, Kogakushe (1963).
- 51.- SINGER,E. y WILHELM,R.H.; *Ind. Eng. Chem.* 46,  
343 (1950).
- 52.- HOUGEN,J.O. y PIRET,E.I.; *Chem. Eng. Progress*  
47, 295 (1951).
- 53.- BUNNELL,D.G., IRVIN,H.B., OLSON,R.W. y SMITH,  
J.M.; *Ind. Eng. Chem.* 41, 1977 (1949).
- 54.- COBERLY,C.A. y MARSHALL,W.R.; *Chem. Eng. Progress* 47, 141 (1951).

- 55.- IRVIN,H.B., OLSON,R.W. y SMITH,J.M.; *Chem. Eng. Progress* 47, 287 (1951).
- 56.- SCHULER,R.W., STALLINGS,Y.P. y SMITH, J.M.; *Chem. Eng. Prog. Symposium Series No. 4*, 48, 19 (1952).
- 57.- DAMKÖHLER,G.; "Der Chemie Ingenieur", Eucken Jacob, Vol.3, Part.1, 441, Akademische Verlaggesellschaft M.B.H., Leipzig (1937).
- 58.- SMITH,J.M.; "Ingeniería de la Cinética Química" 1<sup>a</sup> ed. Ed. Continental, México (1968).
- 59.- ARGO,W.B. y SMITH,J.M.; *Chem. Eng. Progress* 49 443 (1953).
- 60.- RANZ,W.E.; *Chem. Eng. Progress* 48, 247 (1952).
- 61.- YAGI,S. y KUNII,D.; *AIChE J.* 3, 373 (1957).
- 62.- KUNII,D. y SMITH,J.M.; *AIChE J.* 6, 71 (1960).
- 63.- MASAMUNE,S. y SMITH,J.M.; *Ind. Eng. Chem. Fund.* 2(2), 136 (1963).
- 64.- YAGI,S. y WAKAO,N.; *AIChE J.* 5, 79 (1959).
- 65.- YAGI,S., KUNII,D. y WAKAO,N.; *AIChE J.* 6, 543 (1960).
- 66.- KUNII,D. y SMITH,J.M.; *AIChE J.* 7, 29 (1961).

- 67.- VOTRUBA, J., HLAVÁČEK, V. y MAREK, M.; *Chem. Eng. Sci.* 27, 1845 (1972).
- 68.- MASAMUNE, S. y SMITH, J.M.; *J. Chem. Eng. Data* 8, 54 (1963).
- 69.- CYBULSKI, A., VAN DALEN, M.J., VERKERK, J.W. y VAN DEN BERG, P.J.; *Chem. Eng. Sci.* 30, 1011 (1975).
- 70.- CYBULSKI, A., VAN DALEN, M.J., VERKERK, J.W. y VAN DEN BERG, P.J.; *Chem. Eng. Sci.* 30, 1015 (1975).
- 71.- BUTT, J.B.; *AIChE J.* 11, 106 (1965).
- 72.- WOODSIDE, W. y MESSMER, J.H.; *J. Appl. Phys.* 32, 1688 (1961).
- 73.- *Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. Weast. 52<sup>a</sup> ed. (1971-72).
- 74.- BERNARD, R.A. y WILHELM, R.H.; *Chem. Eng. Progress* 46, 233 (1950).
- 75.- FAHIEN, R.W. y SMITH, J.M.; *AIChE J.* 1, 28 (1955).
- 76.- HOUGEN, O.A. y WILKIE, C.R.; *Trans. AIChE* 41, 445 (1945).
- 77.- HOUGEN, O.A., GAMSON, B. y THODOS, G.; *Trans. AIChE* 39, 1 (1943).

- 78.- WILHELM, R.H., JOHNSON, W.C., WYNKOOP, R. y COLLIER, D.W.; *Chem. Eng. Progress* 44, 105 (1948).
- 79.- SEHR, R.A.; *Chem. Eng. Sci.* 9, 145 (1958).
- 80.- MISCHKE, R.A. y SMITH, J.M.; *Ind. Eng. Fund. Quart.* 1, 288 (1962).
- 81.- WAKAO, N. y SMITH, J.M.; *Chem. Eng. Sci.* 17, 825 (1962).
- 82.- FRANCL, J. y KINGERY, D.; *J. Am. Ceram. Soc.* 37, 20 (1954).
- 83.- CHAMERO FERRER, A. y GISPERT BENACH, M.; *En. Nuc.* 16, 75 (1972).
- 84.- FRANCL, J. y KINGERY, D.; *J. Am. Ceram. Soc.* 37, 99 (1954).
- 85.- CASSIERE, G. y CARBERRY, J.J.; *Chem. Eng. Educ. Winter* 22 (1973).
- 86.- CARBERRY, J.J. y KULKARNI, A.A.; *J. Catal.* 31, 141 (1973).
- 87.- ROSNER, D.E.; *AIChE J.* 9, 321 (1963).
- 88.- CHAMBRE, P.L. y ACRIVOS, A.; *Ind. Eng. Chem.* 49, 1025 (1957).
- 89.- CARBERRY, J.J.; "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", Ed. Mc Graw-Hill, Nueva York (1976).

- 90.- CHILTON, T.C. y COLBURN, A.P.; *Ind. Eng. Chem.* 26 1183 (1934).
- 91.- HOUGEN, O.A., WATSON, K.M. y RAGATZ, R.A.; "Chemical Preocess Principles", Part.II, Thermodynamics, pp. 465, John Willey & Sons, Inc. Nueva York (1954).
- 92.- ANDERSEN, J.W., BEYER, G.H. y WATSON, K.M.; *Nat. Petrol News, Tech. Sec.* 36:R 476 (1944).
- 93.- SATTERFIELD, C.N. y SHERWOOD, T.K.; "The Role of Diffusion in Catalysis", Adison-Wesley Pub. Co. Inc. Londres (1963).
- 94.- SCOTT, D.S. y DULLIEN, F.A.L.; *AIChE J.* 8, 113 (1962).
- 95.- ROTHFELD, S.; *AIChE J.* 9, 19 (1963).
- 96.- HOOGSCHAGEN, J.; *Ind. Eng. Chem.* 47, 906 (1955).
- 97.- Citado por: POLLARD, W.G. y PRESENT, R.D.; *Phys. Rev.* 73, 762 (1948).
- 98.- FOSTER, R.N. y BUTT, J.B.; *AIChE J.* 12, 181 (1966).
- 99.- YOUNGQUIST, R.; *Ind. Eng. Chem.* 62(8), 52 (1970).
- 100.- JOHNSON, M.F.L. y STEWART, W.E.; *J. Catal.* 4, 248 (1965).

- 101.- LUSS,D.; "Chemical Reaction Engineering", 4ª Intl. Simp., Heidelberg, pp.487, Dechema (1976).
- 102.- EVANS,R.M., WATSON,G.M. y MASON,E.A.; *J. Chem. Phys.* 35, 2076 (1961).
- 103.- EVANS,R.M., WATSON,G.M. y MASON,E.A.; *J. Chem. Phys.* 36, 1894 (1962).
- 104.- WHEELER,A.; "Advances in Catalysis". Vol.III, pp.250-326, Academic Press, Inc. Nueva York (1951).
- 105.- KENNARD,E.H.; "Kinetic Theory of Gases", Mc Graw-Hill, Inc. Nueva York (1938).
- 106.- BARRER,R.M.; "Diffusion In and Through Solids". pp.73-74, Macmillan, Nueva York (1941).
- 107.- BRUNAUER,S.; "Physical Adsorption", pp.386, Princeton University Press. (1945).
- 108.- MASAMUNE,S. y SMITH,J.M.; *AIChE J.* 10, 247 (1964).
- 109.- MASAMUNE,S. y SMITH,J.M.; *AIChE J.* 11, 41 (1965).
- 110.- OLTRA,F. y COSTA NOVELLA,E; *An. Fís. Quím.* 67, 665 (1971).
- 111.- OLTRA,F.; Tesis Doctoral, Madrid (1969).

- 112.- BARRER,R.M. y BARRIE,J.A.; *Proc. Roy. Soc.*  
A213, 250 (1952).
- 113.- SATTERFIELD,C.N.; "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press, Cambridge, Mass.  
(1970).
- 114.- KOMIYAMA,H. y SMITH,J.M.; *AIChE J.* 20, 728  
(1974).
- 115.- SERMON,P.A. y BOND,G.C.; *Catal. Rev.* 8, 211  
(1974).
- 116.- THIELE,E.W.; *Ind. Eng. Chem.* 31, 916 (1939).
- 117.- ZELDOWITSCH,J.B.; *Acta Physicochim. URSS* 10,  
583 (1939).
- 118.- DAMKÖHLER,G.; *Z. Phys. Chem.* A193, 16 (1943).
- 119.- PRATER,J.S.; *Chem. Eng. Sci.* 8, 284 (1955).
- 120.- SCHILSON,R.E. y AMUNDSON,N.R.; *Chem. Eng. Sci.*  
13, 226 (1961).
- 121.- SCHILSON,R.E. y AMUNDSON,N.R.; *Chem. Eng. Sci.*  
13, 237 (1961).
- 122.- WEISZ,P.B. y HICKS,J.S.; *Chem. Eng. Sci.* 17,  
265 (1962).
- 123.- ROBERTS,G.W. y SATTERFIELD,C.N.; *Ind. Eng. Chem.*  
*Fund.* 4(3), 288 (1965).



- 124.- WEEKMAN,V.W. y GORRING,R.L.; *J. Catal.* 4, 260-270 (1965).
- 125.- CARBERRY,J.J. y WENDEL,M.M.; *AIChE J.* 9, 129 (1963).
- 126.- BUTT,J.B.; *Chem. Eng. Sci.* 21(3), 275 (1966).
- 127.- LAPIDUS,L.; "Digital Computation of Chemical Engineers", Mc Graw-Hill, Nueva York (1962).
- 128.- IRVING,J.P. y BUTT,J.B.; *Chem. Eng. Sci.* 22, 1859 (1967).
- 129.- KEHOE,J.P.G. y BUTT,J.B.; *AIChE J.* 18, 347 (1972).
- 130.- Mc GREAVY,C. y CRESWELL,D.L.; *Chem. Eng. Sci.* 24, 608 (1969).
- 131.- TRIMM,D.L., CORRIE,J. y HOLTON,R.D.; *Chem. Eng. Sci.* 29, 2009 (1974).
- 132.- GOLDSTEIN,W. y CARBERRY,J.J.; *J. Catal.* 28, 33 (1973).
- 133.- SMITH,T.G., ZAHRADNIK,J. y CARBERRY,J.J.; *Chem. Eng. Sci.* 30, 763 (1975).
- 134.- ARIS,R.; "The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts", Oxford Univ. Press, Londres (1975).

- 135.- LYDERSEN, A.L.; "Estimación de Propiedades de Compuestos Orgánicos". Coll. Eng. Univ. Wisconsin, Eng. Expt. Sta. Rept. 3. Madison, Wis. Abril 1955.
- 136.- FORMAN, J.C. y THODOS, G.; *AIChE J.* 4, 356 (1958).
- 137.- RIEDEL, L.; *Z. Elektrochim.* 53, 222 (1949).
- 138.- FORMAN, J.C. y THODOS, G.; *AIChE J.* 6, 206 (1960).
- 139.- GARCIA-BARCENA, G.J.; Thesis in Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology (1958).
- 140.- SCHUSTER, F.; *Z. Elektrochim.* 32, 191 (1926).
- 141.- MILAS, J., SUSSMEN, T. y MASON, F.; *Am. Soc.* 61, 1845 (1939).
- 142.- FISCHER, L. y FELDMAN, W.A.; *Ber.* 62, 854 (1929).
- 143.- WATSON, K.M.; *Ind. Eng. Chem.* 23, 360 (1931).
- 144.- PARTINGTON, J.; "An Advanced Treatise on Physical Chemistry", Vol.1, Fundamental Principles-The Properties of Gases, Longmans, Green Co. Inc. Nueva York (1949).

- 145.- LE BAS,G.; The Molecular Volumens of Liquid Chemical Compounds", Longmans, Green & Co., Nueva York (1915).
- 146.- BENSON,S.W.; *J. Phys. & Colloid Chem.* 52, 1060 (1948).
- 147.- REID,R.C. y SHERWOOD,T.K.; "The Properties of Gases and Liquids", pp.267, Mc Graw-Hill, Nueva York (1956).
- 148.- WILKE,C.R.; *J. Chem. Phys.* 18, 517 (1950).
- 149.- CHEN,N.H.; *Ind. Eng. Chem.* 51, 1494 (1959).
- 150.- BROMLEY,L.A. y WILKE,C.R.; *Ind. Eng. Chem.* 43, 1641 (1951).
- 151.- STIEL,L.I. y THODOS,G.; *AIChE J.* 7, 611 (1961).
- 152.- STIEL,L.I. y THODOS,G.; *AIChE J.* 8, 229 (1962).
- 153.- HIRSCHFELDER,J.O., CURTISS,C.F. y BIRD,R.B.; "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley, Nueva York (1954).
- 154.- GILLILAND,O.; *Ind. Eng. Chem.* 51, 1494 (1959).
- 155.- ARNOLD,L.; *Ind. Eng. Chem.* 22, 1091 (1930).
- 156.- WILKE,C.R. y LEE,C.Y.; *Ind. Eng. Chem.* 47, 1253 (1955).

- 157.- SLATTERY,J.C. y BIRD,R.B.; *AIChE J.* 4, 137 (1958).
- 158.- CHEN,N.H. y OTHMER,D.F.; *J. Chem. Eng. Data* 7, 37 (1962).
- 159.- OTHMER,D.F. y CHEN,H.T.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Develop.* 1, 249 (1962).
- 160.- FULLER,E.N., SCHETTLER,P.D. y GIDDINGS,J.C.; *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*. Noviembre 1965.
- 161.- WASSILJEWA,A.; *Physic. Z.* 5, 737 (1904).
- 162.- MASON,E.A. y SAXENA,S.C.; *Phys. Fluids* 1, 361 (1958).
- 163.- LINDSAY,A.L. y BROMLEY,L.A.; *Ind. Eng. Chem.* 42, 1508 (1950).
- 164.- CHEN,H., BROMLEY,L.A. y WILKE,C.R.; *AIChE J.* 8, 221 (1962).
- 165.- BROKAW,R.S.; *Ind. Eng. Chem.* 47, 2398 (1955).
- 166.- UBBELOHDE,A.R.; *J. Chem. Phys.* 3, 219 (1935).
- 167.- CHAPMAN,S. y COULING,T.G.; "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases", Cambridge University Press, Nueva York (1961).
- 168.- HIRSCHFELDER,J.O.; *J. Chem. Phys.* 26, 274 (1957).

- 169.- SCHÄFER,K.; *Z. Physik Chem.* B53, 149 (1943).
- 170.- SVEHLA,R.A.; "Estimated Viscosities and Thermal Conductivities of Gases at High Temperatures", NASA Tech. Rept., R-132, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio (1962).
- 171.- MASON,E.A. y MONCHICK,L.; *J. Chem. Phys.* 36, 1622 (1962).
- 172.- BROMLEY,L.A.; "Thermal Conductivity of Gases at Moderate Pressures", Univ. Calif., Radiation Lab. UCRL-1852, California, Junio 1952.
- 173.- BROKAW,R.S.; "Alignment Charts for Transport Properties, Viscosity, Thermal Conductivity and Diffusion Coefficients for Nonpolar Gases and Gases Mixtures at Low Density", NASA Tech. Dept. R-81, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio (1961).
- 174.- LILEY,P.E.; Symposium on Thermal Properties, Purdue Univ., Febrero 23-26, 1959, pp.40-69, La Fayette, Ind. (1959).
- 175.- GRILLY,E.R.; *Am. J. Phys.* 20, 447 (1952).
- 176.- MISIC,D. y THODOS,G.; *AIChE J.* 7, 264 (1961).
- 177.- ACETIS,J. THODOS,G.; *Ind. Eng. Chem.* 52, 1003 (1960).

- 178.- THODOS,G.; *Ind. Eng. Chem. Fund.* 7, 274  
(1968).
- 179.- GLASSTONE,S.; "Textbook of Physical Chemistry"  
5<sup>a</sup> ed., D. Van Nostrand Co. Inc., Nueva York  
(1964).
- 180.- MASAMUNE,S. y SMITH,J.M.; *AIChE J.* 8, 217  
(1962).

## APENDICE A

PROGRAMA DE CALCULO PARA LA ESTIMACION  
DE  $K_E$

```

      REAL KC(10),KS(10),KP(10),KE(10),KR(10)
      DIMENSION T(10),DT(10),CP(10),RO(10),VISC(10),G(10),TR(10),H(10),HC
      (10),HR(10),HP(10),H1(10),R(10),AR(10),RE(10),UL(10),PE(10)
101  READ(5,1,END=200)EMI,DP,EP,VL,N
      READ(5,2)(T(I),I=1,N)
      P=0.93
      DO 100 I=1,N
        KS(I)=15.26667-0.017*T(I)
        KC(I)=3.122E-5*(T(I)+460.)-7.0E-9*((T(I)+460.)**2.)
        D(I)=9.41E-6*((T(I)+460.)**1.81)/P
        CP(I)=0.233+(1.975E-5*(T(I)+460.))
        RO(I)=38.35*P/(T(I)+460.)
        TR(I)=(T(I)+460.)/227.22
        UL(I)=0.01128*VL*(T(I)+460.)
        G(I)=RO(I)*UL(I)
        IF(TR(I).LE.1.5)GO TO 3
        VISC(I)=10.57E-3*((4.58*TR(I)-1.67)**(5./8.))
        GO TO 4
      3  VISC(I)=20.2E-3*(TR(I)**0.94)
      4  H(I)=30.
        PEM=8.+1.84E4*(DP**2.)
        RE(I)=DP*G(I)/VISC(I)
        IF(RE(I).GE.350.)GO TO 20
        HC(I)=1.95*(1./RE(I)**0.51)*((KC(I)/(VISC(I)*CP(I)))**2./3.)*CP(
        I)*G(I)
        GO TO 21
      20  HC(I)=1.06*(1./RE(I)**0.41)*((KC(I)/CP(I))**2./3.)*CP(I)*G(I)
      21  KP(I)=10.**(-1.76+(0.0129*KS(I)/EP))
      11  HP(I)=KP(I)*(2.*KS(I)+H(I)*DP)/(DP*KS(I))
        KR(I)=0.692E-8*((T(I)+460.)**3.)*DP*(EMI/(2.-EMI))
        HR(I)=KR(I)*((2.*KS(I))+H(I)*DP)/(DP*KS(I))
        H1(I)=HC(I)+HR(I)+HP(I)
        R(I)=(H(I)-H1(I))/H(I)
        AR(I)=ABS(R(I))
        IF(AR(I).LE.0.01)GO TO 10
        H(I)=(H(I)+H1(I))/2.
        GO TO 11
      10  KE(I)=EP*(KC(I)+((DP*CP(I)*G(I)/(PEM*EP))+KR(I)))+(1.-EP)*H(I)*KS(
        I)*DP/((2.*KS(I))+H(I)*DP)
        PE(I)=DP*CP(I)*G(I)/KE(I)
100  CONTINUE
      WRITE(6,12)
      WRITE(6,13)DP,VL
      WRITE(6,14)
      WRITE(6,15)(T(I),KE(I),RE(I),PE(I),I=1,N)
      1  FORMAT(4F10.0,I2)
      2  FORMAT(F10.0)
      12  FORMAT(1H1,20X,10HDIAM. PART.,5X,12HVELJC. LINEAL/21X,6H(FEET),8X,11
      (H(FEET/HOUR)/19X,12(1H=),3X,14(1H=)/)
      13  FORMAT(20X,G10.2,6X,G10.2///)
      14  FORMAT(20X,11HTEMPERATURA,5X,20HCOND. TERM. EFEC. LECHC,5X,8HREYNOLDS
      (,5X,9HPECKLET H/21X,10H(GRADOS F),8X,14H(BTU/HR.FT.CF)/19X,13(1H=)
      (,3X,22(1H=),3X,10(1H=),3X,10(1H=)/)
      15  FORMAT(23X,F6.2,12X,F10.8,10X,F6.3,8X,F6.3)
      GO TO 101
200  STOP
      END

```



## APENDICE B

## APENDICE B.- ESTIMACION DE PROPIEDADES Y PARAMETROS

### B.1.- ESTIMACION DE LAS PROPIEDADES CRITICAS

Se encontraron datos en la bibliografía de las propiedades críticas del agua, hidrógeno y nitrógeno<sup>50</sup>.

Para el resto de los compuestos fue necesaria su estimación. A continuación se aborda una breve descripción de los principales métodos de estimación de las distintas propiedades críticas.

#### Temperatura crítica

##### Método de Lydersen<sup>135</sup>:

Recomendable cuando se conoce la temperatura normal de ebullición de los compuestos:

$$\frac{T_b}{T_c} = 0,567 + \Sigma \Delta_T - (\Sigma \Delta_T)^2 \quad (B.1)$$

##### Método de Forman y Thodos<sup>136</sup>:

$$T_c = \frac{8 \cdot a}{27 \cdot b \cdot R} \quad (B.2)$$

donde  $a$  y  $b$  son las constantes de la ecuación de Van der Waals.

Presenta la dificultad de no ser aplicable a aldehidos, compuestos que se encuentran en la mezcla gaseosa de este caso.

### Presión crítica

#### Método de Lydersen<sup>135</sup>:

Sobre una idea de Riedel<sup>137</sup>, Lydersen propuso:

$$P_c = \frac{M}{(\sum \Delta_p + 0,34)^2} \quad (B.3)$$

Este método proporciona un error medio del 3,8%.

#### Método de Forman y Thodos<sup>138</sup>:

Análogamente a  $T_c$ , calculan  $P_c$  en función de  $a$  y  $b$ :

$$P_c = \frac{a}{27.b^2} \quad (B.4)$$

aunque, igualmente, no es aplicable a aldehidos.

### Volumen y factor de compresibilidad críticos

Normalmente se suele calcular  $Z_c$  y posteriormente se calcula  $V_c$  como:

$$P_c = \frac{Z_c \cdot R \cdot T_c}{P_c} \quad (B.5)$$

Los métodos para estimar  $Z_c$  son:

Método de Lydersen<sup>135</sup>:

$$Z_c = \frac{1}{3,43 + 6,7 \times 10^{-9} (\Delta H_{vb})^2} \quad (B.6)$$

donde  $(\Delta H_{vb})$  es el calor latente molar de vaporización, no disponiéndose de datos para los compuestos a tratar en este caso.

Método de García-Bárcena<sup>139</sup>:

$$Z_c = 0,293 - \Sigma \Delta_z \quad (B.7)$$

Tampoco se dispone de datos de los  $\Delta_z$  para los compuestos en cuestión.

El método adoptado va a ser la estimación de  $V_c$  por el método de Lydersen<sup>135</sup>, basado en la idea de Schuster<sup>140</sup>:

$$V_c = 40 + \Sigma \Delta_V \quad (B.8)$$

y posteriormente el cálculo de  $Z_c$  utilizando la ecuación (B.5).

Para la estimación de  $T_c$  y  $P_c$  se adoptó el método de Lydersen.

Los  $\Delta_T$ ,  $\Delta_P$  e  $\Delta_V$  son dados por Lydersen, en su libro de estimación de propiedades<sup>135</sup>, para los distintos grupos funcionales que forman las moléculas de los componentes.

Para el cálculo de la temperatura crítica por el método adoptado, es necesario conocer el punto de ebullición normal del compuesto, sin embargo, no se ha encontrado en bibliografía dicha propiedad para el glicolaldehído, tan solo se han hallado datos a baja presión:

$$T_{eb}^{4,5} = 90 - 98 \text{ } ^\circ\text{C}, \text{ a } 4,5 \text{ mm Hg de presión}^{141}$$

$$T_{eb}^{12} = 110 - 120 \text{ } ^\circ\text{C}, \text{ a } 12 \text{ mm Hg de presión}^{142}$$

Aplicando la ecuación de Clapeyron, sustituyendo los datos anteriores, se obtiene:

$$T_b = 504 \text{ } ^\circ\text{K} = 213 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Resultando esta temperatura muy elevada, superior a la del etilenglicol, siendo muy improbable que sea correcta.

Se procede, a continuación, a una breve revisión de los principales métodos de estimación de puntos normales de ebullición.

Para la estimación de puntos de ebullición existen varios métodos para series homólogas de hidrocarburos, sin embargo, para compuestos algo más complicados, como el glicolaldehído, existen pocos métodos descritos.

Entre ellos está el de Watson<sup>143</sup>:

$$T_b = \frac{\theta}{V_b^{0,18}} \exp \left[ \frac{2,77 V_b^{0,18}}{\theta} \right] - 2,94 \quad (\text{B.9})$$

siendo  $\theta = T_b/T_c$ , y como se desconoce  $T_c$ , es necesario usar la expresión de Lydersen para calcular dicha relación:

$$\theta = 0,567 + \Sigma \Delta_T - (\Sigma \Delta_T)^2$$

ya que no es posible combinar los métodos de Lydersen y Forman y Thodos, por no ser aplicable este último a aldehídos.

En el método de Watson es necesario estimar  $V_b$ , a continuación se citan los dos tipos de métodos más empleados:

Métodos aditivos: Schroeder<sup>144</sup>, le Bas<sup>145</sup>.

Por contribuciones atómicas.

	Schroeder	le Bas
C	7	14,8
H	7	3,7
O	7	7,4
Error medio	2,8%	4,7%

Se obtiene:

$$\text{Schroeder: } V_{b,1} = 56 \text{ cm}^3/\text{mol-g}$$

$$\text{le Bas: } V_{b,2} = 59,2 \text{ cm}^3/\text{mol-g}$$

En función de  $V_c$  y  $P_c$ : Benson<sup>146</sup>:

$$\frac{V_c}{V_b} = 0,422 \log P_c + 1,981 \quad (\text{B.10})$$

Para el glicolaldehído:

$$V_c = 186 \text{ cm}^3/\text{mol-g}$$

$$P_c = 65,57 \text{ at}$$

Con lo que se obtiene:

$$V_{b,3} = 67,7 \text{ cm}^3/\text{mol-g}$$

Con estos valores de  $V_b$ , y obteniéndose para el glicolaldehído  $\Sigma\Delta_T = 0,15$ , con lo que  $\theta = 0,69$ , se obtienen los siguientes valores de  $T_b$ :

$$T_{b,1} = 70,08 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{b,2} = 75,40 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{b,3} = 90,31 \text{ }^\circ\text{C}$$

Todas ellas son incoherentes, pues son inferiores que las dadas a 4,5 y 12 mm Hg, y a 760 mm Hg tiene que ser superior.

Se va a adoptar otro método de estimación de la temperatura normal de ebullición del glicolaldehído:

El  $Z_c$  varía muy poco<sup>147</sup> se va a suponer un valor para el glicolaldehído de 0,26 (error máximo 6%).



Por consiguiente:

$$T_c = \frac{P_c \cdot V_c}{Z_c \cdot R} = 572 \text{ } ^\circ\text{K}$$

y siendo:  $\theta = T_b/T_c = 0,69,$

se obtiene:

$$T_b = 394,7 \text{ } ^\circ\text{K} = 121,71 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Valor aceptable, dentro de los márgenes esperados.

Así pues, la  $T_b$  del glicolaldehído queda sujeta a la suposición del valor de 0,26 para el factor de compresibilidad crítico de este compuesto.

## B.2.- CALCULO DE LA VISCOSIDAD DE LA MEZCLA

La viscosidad de una mezcla de gases multicomponente se puede calcular a partir de la teoría cinética:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \phi_{ij} \frac{Y_j}{Y_i}} \quad (\text{B.11})$$

donde:

$$\phi_{ij} = \frac{6}{5} \cdot \frac{\Omega_{V,ij}}{\Omega_{D,ij}} \cdot \frac{R.T.\mu_i}{P.M_i.D_{ij}} \quad (B.12)$$

Ante la imposibilidad del cálculo de las integrales de colisión,  $\Omega_{V,ij}$  y  $\Omega_{D,ij}$ , se va a hacer uso de la simplificación de Wilke<sup>148</sup> para calcular  $\phi_{ij}$  como:

$$\phi_{ij} = \frac{\left( 1 + \frac{\left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4}}{\left( \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4}} \right)^{1/2}}{\sqrt{8} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/2}} \quad (B.13)$$

El siguiente paso es el cálculo de las viscosidades de cada componente de la mezcla ( $\mu_i$ ).

Se pueden calcular a partir de la teoría cinética:

$$\mu_i = 0,002669 \frac{\sqrt{M_i} \cdot T}{\sigma_i^2 \cdot \Omega_V} \quad (B.14)$$

La integral de colisión,  $\Omega_V$ , se calcula a partir de los valores de  $K_B.T/\epsilon_{o,i}$ <sup>149</sup>, tanto  $\epsilon_{o,i}$  co-

mo  $\sigma_i$  se encuentran tabulados, pero no se encuentran valores para los compuestos a tratar en este caso, aunque se pueden calcular en función de la temperatura crítica y los volúmenes moleculares a la temperatura de ebullición:

$$\frac{K_B \cdot T}{\epsilon_{O,i}} = 1,03 \frac{T}{T_C} \quad (B.15)$$

$$\sigma_i = 1,18 V_{b,i}^{1/3} \quad (B.16)$$

Pero existen otros métodos de estimar las viscosidades de gases en función de las propiedades críticas, que si bien es necesario calcular, como se indicó en el punto anterior, no se introduce tanto error como en la estimación de los  $V_{b,i}$ , pues son ecuaciones semiempíricas elaboradas con un número mayor de datos.

### Ecuaciones empíricas

Existen dos métodos generalmente más usados:

Ecuación de Bromley y Wilke<sup>150</sup>:

$$\mu_i = \frac{0,00333 (M \cdot T_C)^{1/2} f_1(1,33 T_r)}{V_C^{2/3}} \quad (B.17)$$

donde  $f_1(1,33 T_r)$  es una función tabulada, pero no para el tipo de compuestos de este estudio.

### Ecuación de Stiel y Thodos:

Gases no polares<sup>151</sup>. Excepto hidrógeno y helio.

$$\mu \cdot \xi = 34 \times 10^{-7} \cdot T_r^{0,94}; \quad (T_r < 1,5) \quad (B.18)$$

$$\mu \cdot \xi = 17,78 \times 10^{-7} (4,58 \cdot T_r - 1,67)^{5/8}; \quad (T_r > 1,5) \quad (B.19)$$

$$\mu_{H_2} = 90,71 \times 10^{-7} (0,1375 \cdot T - 1,67)^{5/8} \quad (B.20)$$

Gases polares<sup>152</sup>.

Con puentes de hidrógeno:

$$\mu \cdot \xi = (7,55 \cdot T_r - 0,55) \times 10^{-7} \cdot Z_C^{-5/4} \quad (B.21)$$

Sin puentes de hidrógeno:

$$\mu \cdot \xi = (1,90 \cdot T_r - 0,29)^{4/5} \times 10^{-6} \cdot Z_C^{-2/3} \quad (B.22)$$

donde:

$$\xi = \frac{T_C^{1/6}}{M^{1/2} \cdot P_C^{2/3}} \quad (B.23)$$

El error medio obtenido con estas ecuaciones es del 3,2% y será el método adoptado para el cálculo de las viscosidades de los diferentes gases componentes de la mezcla estudiada en este caso.

### B.3.- CALCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION

El coeficiente de difusión de una mezcla de gases multicomponente se calcula por<sup>153</sup>:

$$D_{im} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{j=2}^n \frac{Y_j}{D_{ij}}} \quad (B.24)$$

Falta ahora calcular los coeficientes de difusión de mezclas binarias.

Se pueden calcular a partir de la teoría cinética de gases o a partir de ecuaciones de tipo semiempírico o empírico<sup>147</sup>.

A partir directamente de la teoría cinética, y utilizando el potencial de Lennard-Jones como función potencial, se llega a:

$$D_{ij} = \frac{0,001858 \cdot T^{3/2} \left( \frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j} \right)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (B.25)$$

donde:  $\sigma_{12} = 1/2 (\sigma_1 + \sigma_2)$  (B.26)

$\Omega_D$  = Integral de colisión que se calcula a partir de los valores  $K_B \cdot T / \epsilon_{O,12}$ , siendo:

$$\epsilon_{O,12} = (\epsilon_{O,1} \cdot \epsilon_{O,2})^{1/2} \quad (B.27)$$

Se presenta la misma dificultad que en el cálculo de las viscosidades, por lo que se va a recurrir a las ecuaciones semiempíricas.

#### Ecuaciones semiempíricas

Existen gran cantidad de ellas en función de diversas propiedades de las sustancias que se difunden, se va a proceder a la cita de las más utilizadas:

Ecuación de Gilliland<sup>154</sup>:

$$D_{ij} = 0,0043 \frac{T^{3/2}}{P \left( V_{b,i}^{1/3} + V_{b,j}^{1/3} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}} \quad (B.28)$$

Tiene la dificultad de la estimación de los  $V_{b,i}$ .

Ecuación de Arnold<sup>155</sup>:

Tiene en cuenta la mayor influencia de la temperatura a temperaturas elevadas mediante la constante de Sutherland ( $S_{ij}$ ):

$$D_{ij} = \frac{0,00837 \cdot T^{3/2} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{P \left( V_{b,i}^{1/3} + V_{b,j}^{1/3} \right)^2 \left( 1 + \frac{S_{ij}}{T} \right)} \quad (B.29)$$

siendo:

$$S_{ij} = 1,47 \left[ \frac{8 (V_{b,i} \cdot V_{b,j})^{3/2}}{(V_{b,i} + V_{b,j})^3} \right] \sqrt{T_{b,i} \cdot T_{b,j}} \quad (B.30)$$

Presenta la dificultad de la estimación de los  $V_{b,i}$  por contribuciones atómicas debido a la complejidad y especialidad de algunos de los compuestos en la mezcla de gases (aldehidos, alcoholes y heterociclos).

Ecuación de Wilke y Lee<sup>156</sup>:

$$D_{ij} = \frac{\left( 0,00217 - 0,00050 \left( \frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j} \right)^{1/2} \right) \left( T^{3/2} \left( \frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j} \right)^{1/2} \right)}{P \cdot \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (B.31)$$

Ecuación semiempírica apoyada en la teoría cinética y que presenta los mismos problemas que ella, el cálculo de  $\sigma_i$  y  $\varepsilon_{o,i}$ .

Ecuación de Slattery y Bird<sup>157</sup>:

$$D_{ij} = \frac{2,74 \times 10^{-4}}{P} \left( \frac{M_i + M_j}{M_i \cdot M_j} \right)^{1/2} \frac{(P_{c,i} \cdot P_{c,j})^{1/3} \cdot T^{1,823}}{(T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0,495}} \quad (\text{B.32})$$

Que presenta un error medio del 9%, pero que tiene la dificultad de no servir para  $H_e$ ,  $H_2$  y  $H_2O$  vapor, encontrándose estos dos últimos en la mezcla gaseosa de este caso.

Ecuación de Chen y Othmer<sup>158</sup>:

Estimando la integral de colisión empíricamente, estos autores llegan a:

$$D_{ij} = \frac{0,0150 \cdot T^{1,81} \left( M_i + M_j / M_i \cdot M_j \right)^{1/2}}{P (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0,1405} (V_{c,i}^{0,4} + V_{c,j}^{0,4})^2} \quad (\text{B.33})$$

Error medio: 8,5%.



Ecuación de Othmer y Chen<sup>159</sup>:

En función de la viscosidad del aire, llegan a:

$$D_{ij} = 2,52 \times 10^7 \mu_{\text{aire}}^{2,74} \left[ \frac{\left( (M_i + M_j) / (M_i \cdot M_j) \right)^{1/2}}{(V_{c,i}^{0,4} + C_{c,j}^{0,4})^2} \right]^{1,23} \quad (\text{B.34})$$

Error medio: 12,6%.

Ecuación de Fuller, Schettler y Giddings<sup>160</sup>:

$$D_{ij} = \frac{0,00100 \cdot T^{1,75} \cdot \left( (1/M_i + 1/M_j)^{1/2} \right)}{P \left[ (\Sigma_V)_i^{1/3} + (\Sigma_V)_j^{1/3} \right]^2} \quad (\text{B.35})$$

Donde  $\Sigma_V$  son valores tabulados que se suman al volumen atómico, pero no se encuentran datos de algunos compuestos a tratar en este caso.

Por consiguiente, la ecuación elegida para calcular los coeficientes de difusión binarios es la de Chen y Othmer<sup>158</sup>, ecuación (B.33).

#### B.4.- CALCULO DEL CALOR ESPECIFICO DE LA MEZCLA Y DE LOS CALORES DE REACCION

El calor específico para una mezcla de gases viene dado por:

$$C_{p,m} = \sum_{i=1}^n C_{p,i} \cdot Y_i \quad (B.36)$$

Los calores específicos,  $C_{p,i}$ , son función de la temperatura, por esta razón se van a estimar en función de los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , según:

$$C_{p,i} = \alpha_i + \beta_i \cdot T + \gamma_i \cdot T^2 \quad (B.37)$$

Estos parámetros para determinados compuestos se encuentran en bibliografía<sup>50</sup>, el resto se va a estimar por el método de contribución de grupos a las propiedades termodinámicas<sup>92</sup>, al igual que las entalpías de las diferentes reacciones del sistema, según el método extendido por Hougen y Watson<sup>91</sup>:

$$\Delta H_R^T = \Delta H_R^O + \int_{298}^T \sum \nu C_p \, dT \quad (B.38)$$

$$\Delta H_R^T = \Delta H_R^O + \int_{298}^T (\sum \nu \alpha + \sum \nu \beta \cdot T + \sum \nu \gamma \cdot T^2) \, dT \quad (B.39)$$

$$\Delta H_R^T = \Delta H_R^O + (T-298) \sum \nu \alpha + (T^2-298^2) \sum \nu \beta / 2 + (T^3-298^3) \sum \nu \gamma / 3 \quad (B.40)$$

siendo:

$$\Delta H_R^O = \sum_{\text{prod.}} p \cdot \Delta H_f^O - \sum_{\text{reac.}} r \cdot \Delta H_f^O \quad (\text{B.41})$$

$$\nabla \alpha = \sum_{\text{prod.}} p \cdot \Delta \alpha - \sum_{\text{reac.}} r \cdot \Delta \alpha \quad (\text{B.42})$$

$$\nabla \beta = \sum_{\text{prod.}} p \cdot \Delta \beta - \sum_{\text{reac.}} r \cdot \Delta \beta \quad (\text{B.43})$$

$$\nabla \gamma = \sum_{\text{prod.}} p \cdot \Delta \gamma - \sum_{\text{reac.}} r \cdot \Delta \gamma \quad (\text{B.44})$$

donde p y r representan coeficientes estequiométricos.

#### B.5.- CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA DE LA MEZ- CLA

La conductividad térmica de una mezcla de gases, corrientemente, no es función lineal de la composición. Así, la conductividad de una mezcla de gases de diferente polaridad es mayor que la que se podía esperar, mientras que la conductividad de una mezcla de gases no polares de pesos moleculares muy diferentes es menor que la esperada.

Existen dos problemas:

a) Elección de un potencial intermolecular

representativo para evaluar las integrales de colisión. Normalmente todos los autores han elegido el potencial de Lennard-Jones.

- b) Corrección del valor monoatómico de la conductividad para moléculas poliatómicas.

El método más recomendado<sup>147</sup>, para calcular la conductividad térmica de una mezcla de gases, es el dado por Wassiljeva<sup>161</sup>.

$$K_{t,m} = \sum_{i=1}^n \frac{K_{t,i}}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n A_{ij} \frac{Y_j}{Y_i}} \quad (\text{B.45})$$

Siendo  $A_{ij}$  una función que toma diversas formas según los diferentes autores:

Mason y Saxena<sup>162</sup>, proponen:

$$A_{ij} = \frac{1,065}{\sqrt{8}} \frac{\left( 1 + \frac{\left( \frac{K'_{t,i}}{K'_{t,j}} \right)^{1/2} \left( \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/4}}{\left( \frac{M_i}{M_j} \right)} \right)^2}{\left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{1/2}} \quad (\text{B.46})$$

donde  $K'_t$  son los valores monoatómicos, siendo:

$$\frac{K'_{t,i}}{K'_{t,j}} = \frac{\mu_i}{\mu_j} \cdot \frac{M_j}{M_i} \quad (\text{B.47})$$

y

$$A_{ij} = 1,065 \cdot \phi_{ij} \quad (\text{B.48})$$

donde  $\phi_{ij}$  es el parámetro de la ecuación (B.13) de la estimación de la viscosidad de la mezcla de gases.

Este método es sólo aplicable a mezclas de gases monoatómicos.

Lindsay y Bromley<sup>163</sup>:

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left( 1 + \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \frac{1 + (S_i/T)}{1 + (S_j/T)}} \right)^2 \frac{1 + (S_{ij}/T)}{1 + (S_i/T)} \quad (\text{B.49})$$

donde:

$\mu$  = viscosidad (centipoises)

$S$  = constante de Sutherland

siendo:

$$S_{ij} = S_{ji} = C_S (S_i \cdot S_j)^{1/2} \quad (\text{B.50})$$

$$S_i = 1,5 T_{b,i} \quad (\text{B.51})$$

La constante  $C_S$  vale 1 para los compuestos no polares y 0,733 para los polares.

Es el método más recomendado para mezclas de gases polar-no polar y polar-polar.

Chen, Bromley y Wilke<sup>164</sup> llegan a:

$$K_{t,m} = \sum_{i=1}^n \frac{K_i^*}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \left( \frac{M_{ij}}{M_i} \right)^{1/8} \cdot \phi_{ij} \cdot \frac{Y_j}{Y_i}} + \sum_{i=1}^n \frac{K_i^{**}}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \phi_{ij} \cdot \frac{Y_j}{Y_i}} \quad (\text{B.52})$$

donde:

$$K_i^* = \frac{2,5 C_{tr} + C_{ext.rot}}{2,5 C_{tr} + C_{ext.rot} + 1,32 (C_v - C_{tr} - C_{ext.rot})} K_i \quad (\text{B.53})$$

$$K_i^{**} = K_i - K_i^* \quad (\text{B.54})$$

$$M_{ij} = \frac{(M_i + M_j)}{2} \quad (\text{B.55})$$

siendo:

$C_{tr}$  : Capacidad calorífica translacional =  
=  $3/2 R$ .

$C_{ext.rot}$ : Capacidad calorífica rotacional externa.

$C_{ext.rot} = 3/2 R$ , moléculas no lineales.

$C_{ext.rot} = R$ , moléculas lineales.

Esta ecuación sólo sirve para mezclas no polar-no polar, para mezclas polar-no polar, la forma de la ecuación es la misma, pero  $\phi_{ij}$  toma el valor:

$$\phi_{ij} = \sqrt{\frac{M_i}{M_j}} \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{V_{b,j}}{V_{b,i}} \right)^{1/3} \right]^2 \frac{(T + F \cdot S_{ij})}{T + S_i} \quad (B.56)$$

siendo F una función tabulada:

$V_{b,i}/V_{b,j}$	1	2	3	4	6	8	10
F	1,00	0,98	0,953	0,920	0,875	0,838	0,805

Se presenta el problema del cálculo de los  $V_{b,i}$  para el caso tratado: mezcla polar-no polar.

Método empírico de Brokaw<sup>165</sup>:

Este autor halló una relación empírica entre  $K_{t,m}$  y un parámetro  $q$ ; difícil de estimar, y además sólo aplicable a mezclas de gases no polar-no polar.

Se eligió, pues, el método de Lindsay y Bromley, con errores entre el 1 y el 3%.

A continuación es necesario calcular las conductividades térmicas individuales,  $K_{t,i}$ .

Para un gas monoatómico de moléculas esféricas y rígidas, se llega a:

$$f = \frac{K_t \cdot M}{\mu \cdot C_v} = \frac{15}{4} \frac{R}{3} = 2,5 \quad (B.57)$$

En los gases poliatómicos la capacidad calorífica y la conductividad térmica son mayores que en los monoatómicos, este aumento no es proporcional, y por lo tanto  $K_t \cdot M / \mu \cdot C_v$  disminuye; se han sugerido diversas modificaciones de la ecuación anterior para gases poliatómicos:

Eucken divide la conductividad térmica en dos partes, una debida al cambio de energía translacional y otra al cambio de energía interna, suponiendo que no hay interacción entre ellas. Con lo que:



$$f = \frac{K_t \cdot M}{\mu} = f_{tr} \cdot C_{tr} + f_{int} \cdot C_{int} \quad (B.58)$$

siendo:

$$f_{tr} = 2,5$$

$$C_{tr} = 3/2 R$$

$$C_{int} = C_v - C_{tr}$$

Diferentes autores han asignado diversos valores a  $f_{int}$ .

Así, Eucken eligió  $f_{int} = 1$  llegando a:

$$\frac{K_t \cdot M}{\mu} = \frac{9 - 5/\gamma}{4} C_p \quad (B.59)$$

donde:  $\gamma = C_p/C_v$

Otros autores<sup>166-169</sup> han sugerido:

$$f_{int} = \frac{1}{Sc} = \frac{M \cdot \rho \cdot D}{\mu} \approx 1,32 \quad (B.60)$$

llegando a:

$$\frac{K_t \cdot M}{\mu} = 1,77 R + 1,32 C_v = \left( 1,77 - \frac{0,45}{\gamma} \right) C_p \quad (B.61)$$

Ecuación utilizada por Svehla<sup>170</sup>, y que queda de la forma:

$$\frac{K_t \cdot M}{\mu} = 0,89 + 1,32 C_p \quad (\text{B.62})$$

Manson y Monchick<sup>171</sup>:

Con los mismos valores que los últimos autores, hacen además, intervenir la energía transmitida por colisiones desde cualquier modo a energía translacional, mediante un parámetro  $Z_K$ . Sin embargo, no se dispone en bibliografía de los valores de  $Z_K$  para el caso en estudio.

Bromley<sup>172</sup>, propone:

$$\frac{K_t \cdot M}{\mu} = (2,5 - \alpha) C_{tr} + \beta \cdot C_{vib} + \psi \cdot C_{rot} + C_{int \cdot rot} \quad (\text{B.63})$$

siendo:

$$C_{tr} = 3/2 R$$

$$C_{rot} = F_{ir} \cdot R/2; F, \text{ grado de libertad para la rotación externa.}$$

$$C_{vib} = \begin{cases} C_v - 5/2 R & (\text{para moléculas lineales}) \\ C_v - 3 \cdot R - C_{int \cdot rot} & (\text{para moléculas no lineales.}) \end{cases}$$

donde:

$\rho_b$  = Densidad del líquido a la temperatura normal de ebullición (mol-g/cm<sup>3</sup>).

$\Delta S_{vb}$  = Entropía real de vaporización a la temperatura normal de ebullición (cal/mol-g °K).

$$\Psi = \begin{cases} 1,25 - \frac{0,35}{T_r}: \text{moléculas lineales.} \\ 1,32 - \frac{0,23}{T_r}: \text{moléculas no lineales.} \end{cases}$$

$C_{\text{int.rot}}$  = Capacidad calorífica interna (cal/mol-g °C) que se encuentra tabulada<sup>147</sup>.

Resultando:

Gases monoatómicos:

$$\frac{M \cdot K_t}{\mu} = 2,5 \cdot C_v \quad (\text{B.64})$$

Moléculas lineales (no polares):

$$\frac{M \cdot K_t}{\mu} = 1,30 C_v + 3,40 - 0,70 T_r \quad (\text{B.65})$$

Moléculas no lineales:

$$\frac{M \cdot K_t}{\mu} = 1,30 C_v + 3,60 - 0,30 C_{\text{int.rot}} - 0,69 T_r - 3\alpha \quad (\text{B.66})$$

Es necesario estimar  $C_{\text{int.rot}}$  y  $\alpha$ .

$C_{\text{int.rot}}$  se encuentra tabulada en función de la temperatura y de los distintos grupos funcionales orgánicos.

Para calcular  $\alpha$ , es necesario estimar  $\rho_b$  e  $\Delta S_{vb}$ .

$\rho_b$  : Viene dada por  $\rho_b = M/V_b$ .

$\Delta S_{vb}$ : No se dispone de datos para los compuestos objeto de este estudio.

Otros autores dan aproximaciones empíricas para el cálculo de la conductividad térmica de gases, como Brokaw<sup>173</sup> y Liley<sup>174</sup>, pero lo hacen para estrechos márgenes de temperatura, y Grilly<sup>175</sup> encuentra excepciones, como el hidrógeno, para estas aproximaciones.

También se dan correlaciones<sup>176</sup> de  $K_t$  con grupos adimensionales, en los que intervienen  $T_c$ ,  $M$ ,  $P_c$ ,  $T_r$ ,  $C_p$  y  $Z_c$ , pero en este caso  $K_t$  depende de la temperatura y habría que hallar el tipo de dependencia, además, estos métodos tienen errores mucho mayores que los de Eucken<sup>166-169</sup> y Bromley<sup>172</sup>. Este últi

mo es el método más exacto, pero no se disponen de datos para calcular la conductividad térmica por él, así que se hará uso del método de Eucken, particularmente la ecuación de Svehla<sup>170</sup>, para el cálculo de la misma, pues el error que proporciona es muy poco superior al del método de Bromley.

#### B.6.- ESTIMACION DE $J_D$ y $J_H$

$J_D$  es una función del número de Reynolds que debe ser obtenida experimentalmente.

Con los datos publicados hasta 1960, Acetis y Thodos<sup>177</sup> establecieron una relación en forma de gráfica de  $\log J_D$  vs.  $\log Re$ , y en un artículo posterior<sup>178</sup> dan una función analítica de la forma:

$$\epsilon \cdot J_D = \frac{0,357}{Re^{0,359}} ; \quad (3 < Re < 2000) \quad (B.67)$$

Estos mismos autores relacionan  $J_H$  y  $J_D$  para cualquier  $Re$ <sup>177</sup> según:

$$J_D/J_H \approx 0,7 \quad (B.68)$$

### B.7.- CALCULO DE $A_m$

La magnitud  $A_m$  indica la superficie externa de catalizador por unidad de masa.

$$A_m = \frac{\text{Superficie externa de catalizador}}{\text{Masa de catalizador}}$$

Supuestas las partículas de catalizador esféricas, la superficie externa de cada una es:  $4\pi.R_p^2$ , por lo tanto:

$$A_m = \frac{4\pi.R_p^2 \cdot n^{\circ} \text{ partículas}}{W} \quad (\text{B.69})$$

El número de partículas en W gramos de catalizador es:

$$n^{\circ} \text{ partículas} = \frac{W}{\frac{4}{3} \pi \cdot R_p^3 \cdot \rho_p} \quad (\text{B.70})$$

con lo que:

$$A_m = \frac{3}{R_p \cdot \rho_p} = \frac{2,5}{D_p} \quad (\text{B.71})$$

Utilizando la densidad de partícula de 2,4 g/cm<sup>3</sup> comentada en el apartado 3.2.1.1.

### B.8.- CALCULO DEL RECORRIDO LIBRE MEDIO

El recorrido libre medio de las moléculas gaseosas entre choque y choque viene dado por<sup>179</sup>:

$$\lambda = \frac{3 \cdot \mu_m}{\rho_m \cdot \bar{c}} \quad (\text{B.72})$$

siendo  $\bar{c}$  la velocidad media, que se puede calcular como:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \cdot RT}{\pi \cdot M_m}} \quad (\text{B.73})$$

Sustituyendo, se obtiene:

$$\lambda = 0,017 \frac{\mu_m}{P \sqrt{\frac{M_m}{T}}} \quad (\text{B.74})$$

### B.9.- ESTIMACION DEL FACTOR DE TORTUOSIDAD

Esta magnitud es muy difícil de estimar con una cierta seguridad de que el error cometido sea pequeño.

Existen ciertos valores dados en bibliografía<sup>93</sup> para diversos sólidos; sin embargo, para el ca-

talizador que se estudia no se ha encontrado ningún valor en la misma.

En consecuencia, se ha recurrido a estimar este factor por los distintos métodos encontrados.

Wheeler<sup>48</sup> propone que para  $\epsilon_p = 0,5$ , el valor de  $\tau$  es 2.

Del modelo de "poros al azar", de Wakao y Smith, se deduce que cuando la distribución de poros es unimodal, el factor de tortuosidad viene dado por el inverso de la porosidad de partícula, es decir:

$$\tau = \frac{1}{\epsilon_p} \quad (\text{B.75})$$

resultando  $\tau = 2,08$ .

Masamune y Smith<sup>180</sup>, hacen una revisión de los diferentes métodos propuestos para relacionar  $\tau$  y  $\epsilon_p$ . Estos métodos se comentan a continuación:

Buckingham propone una dependencia lineal entre  $\tau$  y  $1/\epsilon_p$ , coincidiendo, por lo tanto, con Wakao y Smith:  $\tau = 2,08$ .

Dumanski, propone:

$$\frac{1}{\tau} = 1 - (1 - \epsilon_p)^{0,67} \quad (\text{B.76})$$



con lo que se obtiene:  $\tau = 2,82$ .

$$\text{Bruggenman: } 1/\tau = \epsilon_p^{1/2} \quad (\text{B.77})$$

obteniéndose:  $\tau = 1,44$

Maxwell los relaciona:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2}{3 - \epsilon_p} \quad (\text{B.78})$$

obteniéndose:  $\tau = 1,26$

Por su parte, Masamune y Smith, proponen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{3} + (1 - \epsilon_p)} \quad (\text{B.79})$$

con lo que se obtiene  $\tau = 2,56$

A la vista de estas indicaciones se ha optado por estimar el valor del factor de tortuosidad en 2.

## APENDICE C

```

REAL M(10),MM(10),JD(10),KC(10,10),JH(10),KT(10,10),KTM(10),KG(10,
*10)
DIMENSION TC(10),TI(10),PCT(10),VC(10),Y(10,10),DP(10,10),CC(10,11,
*10),TR(10,10),ZC(10),R(10),IND(10),VISC(10,10),P(10),PI(10,10),
*VR(10,10),QR(10,10),QH(10),QA(10),QB(10),QC(10),T(10),VISCN(10),SU
*(10,10),DENSM(10),G(10),RE(10),SUM(10),TB(10),CP(10,10),CCNST(10),
*DCONSD(10,10),TORIO(10,10),H(10),CPM(10),ALFA(10),BETA(10),GAMMA(1
*0),VRC(10,10),PM(10),X(10,10),EKG(10),PIE(10,10),VRCE(10,10)
111 READ(5,1,END=200)N,T(1),EP,VL,DP,WF,RGN
  READ(5,2)(M(I),TC(I),PC(I),VC(I),P(I),IND(I),I=1,N)
  READ(5,12)(TB(I),ALFA(I),BETA(I),GAMMA(I),QH(I),QA(I),QB(I),QC(I),
  *I=1,N)
  K=1
  AM=2.5/DP
  YGO=1./(1.+(1./RGN))
  PT=0.
  DO 2000 I=1,N
2000 PT=PT+P(I)
  PGO=PT/(1.+(1./RGN))
1001 DO 102 I=1,N
  102 Y(I,<)=P(I)/PT
  DO 3000 I=1,N
  IF(I.EQ.3) GO TO 3000
  IF(I.EQ.4) GO TO 3000
  X(I,K)=Y(I,K)/2.
3000 CONTINUE
  X(3,K)=(1.-YGO+Y(3,K))/2.
  X(4,<)=(YGO+Y(4,K))/2.
  NN=N-1
  DO 10 I=1,NN
  II=I+1
  DO 10 J=II,N
  DD(I,J,K)=(0.015*T(K)**1.81*((M(I)+M(J))/(M(I)*M(J))**0.5)/(PT*((
  *TC(I)*TC(J))**0.1405)*(((VC(I)**0.4)+(VC(J)**0.4))**2.))
10 DD(J,I,K)=DD(I,J,K)
  DO 20 I=1,N
  SUMA=0.
  DO 21 J=1,N
  IF(J.EQ.I)GO TO 21
  SUMA=SUMA+(X(J,K)/DD(I,J,K))
21 CONTINUE
20 DM(I,K)=(1.-X(I,K))/SUMA
  DO 30 I=1,N
  TR(I,K)=T(K)/TC(I)
  ZC(I)=(PC(I)*VC(I))/(82.*TC(I))
  R(I)=(TC(I)**(1./6.))/((M(I)**0.5)*(PC(I)**(2./3.)))
  IF(IND(I).GT.1)GO TO 31
  VISC(I,K)=90.71*((0.1375*T(K)-1.67)**(5./8.))*1.E-7
  GO TO 30
31 IF(IND(I).GT.3)GO TO 32
  IF(TR(I,K).LE.1.5)GO TO 33
  VISC(I,K)=17.78E-7*((4.58*TR(I,K)-1.67)**(5./8.))/R(I)
  GO TO 30
33 VISC(I,K)=34.E-7*(TR(I,K)**0.94)/R(I)
  GO TO 30
32 IF(IND(I).GT.8)GO TO 34
  VISC(I,K)=(7.55*TR(I,K)-0.55)*1.E-7/(R(I)*(ZC(I)**(5./4.)))
  GO TO 30

```

```

34 VISC(I,K)=((1.90*TR(I,K)-0.29)**(4./5.))*1.E-6/(R(I)*(ZC(I)**(2./3
*.) ));
30 CONTINUE
VISCN(K)=0.
DO 50 I=1,N
SU(I,K)=0.
DO 40 J=1,N
IF(J.EQ.I) GO TO 40
SU(I,K)=SU(I,K)+((X(J,K)*((1.+(VISC(I,K)/VISC(J,K))*0.5)*((M(J)
*/M(I))*0.25)))*0.5)/(SQRT(8.)*X(I,K)*((1.+(M(I)/M(J))*0.5)))
40 CONTINUE
50 VISCN(K)=VISCN(K)+(VISC(I,K)/(1.+SU(I,K)))
MM(K)=0.
DO 60 I=1,N
60 MM(K)=MM(K)+X(I,K)*M(I)
DENSM(K)=(PT*MM(K))/(82.*T(K))
G(K)=DENSM(K)*VL
RE(K)=G(K)*DP/VISCN(K)
JD(K)=0.357/(EP*RE(K)**0.359)
DIV=2.*Y(2,K)+Y(4,K)+2.*Y(6,K)+Y(7,K)+Y(8,K)+Y(9,K)+Y(10,K)
DO 4000 I=1,N
IF(I.EQ.3) GO TO 4001
IF(I.EQ.4) GO TO 4000
VR(I,K)=Y(I,K)/(DIV*WF)
GO TO 4000
4001 VR(3,K)=0.
4000 CONTINUE
VR(4,K)=-(VR(7,K)+VR(8,K)+VR(9,K)+VR(10,K)+(2.*(VR(2,K)+VR(6,K))))
DO 101 I=1,N
KC(I,K)=(JD(K)*G(K)*((DENSM(K)*DM(I,K)/VISCN(K))**(2./3.)))/DENSM(
*K)
KG(I,K)=KC(I,K)/(82.*T(K))
IF(I.EQ.3) GO TO 5000
IF(I.EQ.4) GO TO 5001
PM(I)=P(I)/2.
GO TO 101
5000 PM(3)=(PT-PGO+P(3))/2.
GO TO 101
5001 PM(4)=(PGO+P(4))/2.
101 PI(I,K)=PM(I)+(VR(I,K)/(KG(I,K)*AM))
PIE(4,K)=(-VR(4,K)/(17.25E5*EXP(-16620.5/T(K))+13.17E7*EXP(-19252.
*6/T(K))+0.03788*EXP(-7256.0/T(K))))**0.5
A=(PM(4)-PIE(4,K))/PM(4)
B=ABS(A)
CPM(K)=0.
DO 1010 I=1,N
CP(I,K)=ALFA(I)+BETA(I)*1.E-3*T(K)+GAMMA(I)*1.E-6*T(K)**2.
1010 CPM(K)=CPM(K)+CP(I,K)*X(I,K)
SUM(K)=0.
DO 300 I=1,N
QR(I,K)=QH(I)+QA(I)*T(K)+QB(I)*1.E-3*T(K)**2.+QC(I)*1.E-6*T(K)**3.
300 SUM(K)=SUM(K)+QR(I,K)*VR(I,K)
JH(K)=JD(K)/0.7
DO 400 I=1,N
KT(I,K)=(VISC(I,K)/M(I))*(0.89+1.32*CP(I,K))
400 CONST(I)=1.5*TB(I)
NN=N-1
DO 401 I=1,NN

```

```

      II=I+1
      DO 401 J=I,N
      IF(I.GT.3)GO TO 402
      DCONSD(I,J)=1.5*((TB(I)*TB(J))**.5)
      GO TO 401
402 DCONSD(I,J)=1.5*0.733*((TB(I)*TB(J))**.5)
401 DCONSD(J,I)=DCONSD(I,J)
      KTM(K)=0.
      DO 403 I=1,N
      TORIO(I,K)=0.
      DO 404 J=1,N
      IF(J.EQ.I)GO TO 404
      TORIO(I,K)=TORIO(I,K)+(0.25*(((1.+SQRT((VISC(I,K)/VISC(J,K)))*((M(
*J)/M(I))**.75)*((1.+CONST(I)/T(K))/(1.+CONST(J))))**.2)*((1.+(DC
*ONSD(I,J)/T(K)))/(1.+(CONST(I)/T(K))))*(X(J,K)/X(I,K))))
404 CONTINUE
403 KTM(K)=KTM(K)+(KT(I,K)/(1.+TORIO(I,K)))
      H(K)=JH(K)*G(K)*CPM(K)*((KTM(K)/(CPM(K)*VISC(K))**.2**.3))
      TI(K)=T(K)+(SUM(K)/H(K))
      IF(K.GT.1)GO TO 1003
      IF(B.GT.0.15)GO TO 1000
      GO TO 1210
1000 K=2
      T(2)=TI(1)
      GO TO 1001
1003 L=K-1
      TT=(TI(K)-TI(L))/TI(K)
      ATT=ABS(TT)
      IF(ATT.LE.0.01)GO TO 1210
      K=K+1
      L=K-1
      T(K)=TI(L)
      GO TO 1001
1210 VRC(2,K)=0.03694*EXP(-8951.1/TI(K))*PI(4,K)
      VRC(8,K)=16.194E6*EXP(-18407.6/TI(K))*(PI(4,K)**2)
      VRC(9,K)=12.72E4*EXP(-16461.8/TI(K))*(PI(4,K)**2)
      VRC(6,K)=0.01894*EXP(-7256.0/TI(K))*(PI(4,K)**2)-VRC(2,K)
      VRC(7,K)=17.72E5*EXP(-16620.5/TI(K))*(PI(4,K)**2)-VRC(9,K)
      VRC(10,K)=13.17E7*EXP(-19252.6/TI(K))*(PI(4,K)**2)-VRC(8,K)
      VRC(4,K)=-(VRC(7,K)+VRC(8,K)+VRC(9,K)+VRC(10,K)+2.0*(VRC(2,K)+VRC(
*6,K)))
      VRC(5,K)=VRC(6,K)+VRC(10,K)+VRC(8,K)+2.0*VRC(2,K)
      VRC(1,K)=VRC(7,K)+2.0*VRC(9,K)-VRC(8,K)
      VRC(3,K)=0.0
      VRCE(2,K)=0.03694*EXP(-8951.1/TI(K))*PIE(4,K)
      VRCE(8,K)=16.194E6*EXP(-18407.6/TI(K))*(PIE(4,K)**2.)
      VRCE(9,K)=12.72E4*EXP(-16461.8/TI(K))*(PIE(4,K)**2.)
      VRCE(6,K)=0.01894*EXP(-7256.0/TI(K))*(PIE(4,K)**2.)-VRCE(2,K)
      VRCE(7,K)=17.72E5*EXP(-16620.5/TI(K))*(PIE(4,K)**2.)-VRCE(9,K)
      VRCE(10,K)=13.17E7*EXP(-19252.6/TI(K))*(PIE(4,K)**2.)-VRCE(8,K)
      VRCE(4,K)=-(VRCE(7,K)+VRCE(8,K)+VRCE(9,K)+VRCE(10,K)+2.*(VRCE(2,K)
*+VRCE(6,K)))
      VRCE(5,K)=VRCE(6,K)+VRCE(10,K)+VRCE(8,K)+2.*VRCE(2,K)
      VRCE(1,K)=VRCE(7,K)+2.*VRCE(9,K)-VRCE(8,K)
      VRCE(3,K)=0.
      EKG(4)=VR(4,K)/(AM*(PIE(4,K)-PM(4)))
      WRITE(6,3)
      WRITE(6,4)T(1),VL,DP,EP

```

```

WRITE(6,5)
WRITE(6,6)
DO 100 I=1,N
WRITE(6,7) IND(I), PM(I), PI(I,K), DM(I,K), KC(I,K), KG(I,K)
100 CONTINUE
WRITE(6,1666)
WRITE(6,1667) PM(4), PIE(4,K)
IF(B.GT.0.15) GO TO 1211
WRITE(6,500)
1211 WRITE(6,8)
WRITE(6,9) K, VISCM(K), MM(K), KTM(K), H(K), TI(K), SUM(K)
WRITE(6,1500)
DO 1502 I=1,N
1502 WRITE(6,1501) VR(I,K), VRCE(I,K), VRC(I,K)
WRITE(6,1555)
WRITE(6,1556) KG(4,K), EKG(4)
1 FORMAT(I2,6F10.0)
2 FORMAT(5F10.0,I2)
3 FORMAT(1H1,3X,11HTEMPERATURA,3X,12HVELOC.LINEAL,3X,1CHCIAM.PART.,3
*X,11HPOROS.LECHO/2X,13(1H=),1X,15(1H=),1X,13(1H=),1X,14(1H=)///)
4 FORMAT(6X,F6.2,7X,F7.3,6X,F11.9,7X,F5.2////////)
5 FORMAT(9X,8HIND.H2=1,15X,12HIND.GLICOL=4,11X,13HIND.GLICOL=9//4X,
*13HIND.DIOXANO=2,17X,10HIND.AGUA=5,13X,12HIND.ACTDO=10//9X,8HIND.N
*2=3,11X,16HIND.DIETGLICOL=6//28X,16HIND.GLICOLALDO=7//32X,12HIND.E
*TANOL=8/////////)
6 FORMAT(4X,6HINDICE,3X,13HP.PARC. MEDIA,3X,14HP.PARC. INTFASE,3X,15H
*COEF.DIF.MEZCLA,9X,10HKC TEORICO,2X,10HKG TEORICO/3X,8(1H=),1X,15(
*1H=),1X,16(1H=),1X,17(1H=),8X,10(1H=),2X,10(1H=)///)
7 FORMAT(6X,I2,6X,F9.7,9X,F9.7,6X,G10.2,13X,G1C.2,1X,G1C.2/)
500 FORMAT(20X,16(1H*)////////13X,31HLA DIFUSION EXTERNA NO CCNTROLA////////
*///)
8 FORMAT(4X,1HK,4X,11HVISC.MEZCLA,4X,15HPESO MOL.MEZCLA,4X,19HCONDUCT.
*T.TERM.MEZCLA,10X,1HH,10X,14HTEMP.INTERFASE,4X,14HCALCR REACCION/3
*X,3(1H=),2X,13(1H=),2X,17(1H=),2X,21(1H=),4X,11(1H=),4X,16(1H=),2X
*,16(1H=)///)
9 FORMAT(4X,I1,6X,F7.5,10X,F7.4,12X,F10.6,10X,F11.7,9X,F6.2,11X,G10.
*2/////////)
12 FORMAT(8F10.0)
1500 FORMAT(10X,22HVELOC.REAC.OBSERV.EXP.,6X,22HVELOC.REAC.CALCUL.EXP.,
*6X,18HVELOC.REAC.TEORICA/9X,24(1H=),4X,24(1H=),4X,20(1H=)///)
1501 FORMAT(14X,F14.12,14X,F14.12,12X,F14.12/)
1555 FORMAT(20X,17HKG TEORICO GLICOL,6X,17HKG EXPERIM.GLICOL/19X,19(1H=
*),4X,19(1H=)///)
1556 FORMAT(23X,G10.2,13X,G10.2)
1666 FORMAT(2X//20X,18HP.PARC.GLICOL EXP.,4X,21HP.PARC.INTFASE GLICOL/1
*9X,20(1H=),2X,23(1H=)///)
1667 FORMAT(24X,F10.8,13X,F10.8/////////)
GO TO 111
200 STOP
END

```

## APENDICE D

```

REAL KES,M(10),MM
DIMENSION PS(10),Y(10),DD(10,10),TC(10),VC(10),DM(10),TR(10),ZC(10
*),PC(10),R(10),IND(10),VISC(10),QR(10),QH(10),QA(10),CB(10),CC(10
*),DE(10),DK(10),T(50,10),TG(50),CS(10),C(10,50,10),VR(10,50,10),CD(
*50,10),ETA(10),CG(10,10),ACD(50,10),VRE(10),VRT(10,10),VRTM(10)
99 READ(5,1000,END=10)N
  READ(5,100)TS,RO,RA,TAU,EPP,RAPO,WF,RGN
  READ(5,200)(PS(I),M(I),TC(I),PC(I),VC(I),IND(I),I=1,N)
  READ(5,1001)(QH(I),QA(I),QB(I),QC(I),I=1,N)
  PT=0.
  DO 8000 I=1,N
8000 PT=PT+PS(I)
  DO 1002 I=1,N
1002 Y(I)=PS(I)/PT
  KES=0.00555
  PSP=PS(4)
  NNN=N-1
  DO 1003 I=1,NNN
    II=I+1
    DO 1003 J=II,N
      DD(I,J)=(0.015*TS**1.81*((M(I)+M(J))/(M(I)*M(J)))**0.5)/(PT*((TC(I
*)*TC(J))**0.1405)*(((VC(I)**0.4)+(VC(J)**0.4))**2.))
1003 DD(J,I)=DD(I,J)
  DO 1004 I=1,N
    DSUMA=0.
    DO 1005 J=1,N
      IF(J.EQ.I)GO TO 1005
      DSUMA=DSUMA+(Y(J)/DD(I,J))
1005 CONTINUE
1004 DM(I)=(1.-Y(I))/DSUMA
  DO 1006 I=1,N
    TR(I)=TS/TC(I)
    ZC(I)=(PC(I)*VC(I))/(82.*TC(I))
    R(I)=(TC(I)**(1./6.))/((M(I)**0.5)*PC(I)**(2./3.))
    IF(IND(I).GT.1)GO TO 1007
    VISC(I)=90.71*((0.1375*TS-1.67)**(5./8.))*1.E-7
    GO TO 1006
1007 IF(IND(I).GT.3)GO TO 1008
    IF(TR(I).LE.1.5)GO TO 1009
    VISC(I)=17.78*1.E-7*((4.58*TR(I)-1.67)**(5./8.))/R(I)
    GO TO 1006
1009 VISC(I)=34.*1.E-7*(TR(I)**0.94)/R(I)
    GO TO 1006
1008 IF(IND(I).GT.8)GO TO 1010
    VISC(I)=(7.55*TR(I)-0.55)*1.E-7/(R(I)*(ZC(I)**(5./4.)))
    GO TO 1006
1010 VISC(I)=((1.9*TR(I)-0.29)**(4./5.))*1.E-6/(R(I)*(ZC(I)**(2./3.)))
1006 CONTINUE
  VISCN=0.
  DO 1011 I=1,N
    SU=0.
    DO 1012 J=1,N
      SU=SU+(Y(J)*(1.+((VISC(I)/VISC(J))**0.5)*(M(J)/M(I))**C.25)**0.5)/
      *(SQRT(8.)*(1.+M(I)/M(J))**0.5)
1012 CONTINUE
1011 VISCN=VISCN+(VISC(I)/(1.+(SU/Y(I))))
  MM=0.
  DO 1013 I=1,N

```



```

1013 MM=MM+Y(I)*M(I)
DO 1014 I=1,N
1014 QR(I)=QH(I)*QA(I)*TS*QB(I)*1.E-3*TS**2.+QC(I)*1.E-6*TS**3.
RLM=(0.017*VISCM)/(PT*((MM/TS)**0.5))
REL=RAPO/RLM
IF(REL.LE.0.1)GO TO 50
IF(REL.LE.10.)GO TO 51
DO 54 I=1,N
54 DE(I)=DM(I)*EPP/TAU
GO TO 55
50 DO 52 I=1,N
DK(I)=9700.*RAPO*((TS*M(I))**0.5)
52 DE(I)=DK(I)*EPP/TAU
GO TO 55
51 DO 53 I=1,N
DK(I)=9700.*RAPO*((TS*M(I))**0.5)
53 DE(I)=(EPP/TAU)/((1./DK(I))+((1./DM(I))*(((MM/M(I))**0.5)-1.)/ALOG
*(((MM/M(I))**0.5))))
55 CONTINUE
DO 2000 I=1,N
2000 VRTM(I)=0.
DO 30 K=1,10
IF(K.EQ.1)GO TO 21
KK=K-1
DO 32 I=1,N
PS(4)=CG(4,KK)*82.*TG(KK)
32 C(I,1,K)=CG(I,KK)
T(1,K)=TG(KK)
GO TO 31
21 DO 20 I=1,N
C(I,1,1)=PS(1)/(82.*TS)
20 CS(I)=C(I,1,1)
T(1,1)=TS
31 J=1
17 VR(3,J,K)=0.
VR(2,J,K)=0.03694*EXP(-8951./T(J,K))*PS(4)
VR(8,J,K)=16.194E6*EXP(-18407.6/T(J,K))*PS(4)**2.)
VR(9,J,K)=12.72E4*EXP(-16461.8/T(J,K))*PS(4)**2.)
VR(6,J,K)=0.01894*EXP(-7256./T(J,K))*PS(4)**2.)-VR(2,J,K)
VR(7,J,K)=17.72E5*EXP(-16620.5/T(J,K))*PS(4)**2.)-VR(9,J,K)
VR(10,J,K)=13.17E7*EXP(-19252.6/T(J,K))*PS(4)**2.)-VR(8,J,K)
VR(4,J,K)=-(VR(7,J,K)+VR(8,J,K)+VR(9,J,K)+VR(10,J,K)+2.*VR(2,J,K)
*VR(6,J,K)))
VR(5,J,K)=VR(6,J,K)+VR(10,J,K)+VR(8,J,K)+2.*VR(2,J,K)
VR(1,J,K)=VR(7,J,K)+2.*VR(9,J,K)-VR(8,J,K)
IF(J.EQ.1)GO TO 23
L=J-1
DO 5 I=1,N
5 VR(I,J,K)=(VR(I,L,K)+VR(I,J,K))/2.
23 J=J+1
DO 69 I=1,N
69 VR(I,J,K)=VR(I,J-1,K)
16 DO 2 I=1,N
IF(K.EQ.1)GO TO 22
IF(K.EQ.2)GO TO 33
MI=K-1
NN=K-2
C(I,J,K)=C(I,J,MI)+((1.+(2./((11-K))))*(C(I,J,MI)-C(I,J,NN)))+(VR(I,J

```

```

      *,K)*RO*RA**2.)/(DE(I)*100.))
      GO TO 2
33  MI=K-1
      C(I,J,K)=C(I,J,MI)+((11./9.)*(C(I,J,MI)-CS(I)))+(VR(I,J,K)*RO*RA*
      **2.)/(DE(I)*100.))
      GO TO 2
22  C(I,J,K)=CS(I)+((VR(I,J,K)*RO*RA**2.)/(DE(I)*100.))
      2  CONTINUE
      SUMA=0.
      DO 3 I=1,N
      3  SUMA=SUMA+QR(I)*VR(I,J,K)
      IF(K.EQ.1)GO TO 40
      IF(K.EQ.2)GO TO 41
      MI=K-1
      NN=K-2
      T(J,K)=T(J,MI)+(1.+(2./(11-K)))*(T(J,MI)-T(J,NN))+((RC*SUMA*RA**2.
      *)/(KES*100.))
      GO TO 43
41  MI=K-1
      T(J,K)=T(J,MI)+((11./9.)*(T(J,MI)-TS))+((RC*SUMA*RA**2.)/(KES*100.
      *))
      GO TO 43
40  T(J,K)=TS+((RO*SUMA*RA**2.)/(KES*100.))
43  IF(J.EQ.2)GO TO 1700
      L=J-1
      CD(J,K)=(C(4,J,K)-C(4,L,K))/C(4,J,K)
      ACD(J,K)=ABS(CD(J,K))
      IF(ACD(J,K).LE.0.05)GO TO 18
1700 PS(4)=C(4,J,K)*82.*T(J,K)
      GO TO 17
18  CONTINUE
      DO 19 I=1,N
      VRT(I,K)=VR(I,J,K)
      VRTM(I)=VRTM(I)+(VRT(I,K)*0.1)
19  CG(I,K)=C(I,J,K)
      TG(K)=T(J,K)
30  CONTINUE
      DIV=2.*Y(2)+Y(4)+2.*Y(6)+Y(7)+Y(8)+Y(9)+Y(10)
      DO 5000 I=1,N
      IF(I.EQ.3)GO TO 5001
      IF(I.EQ.4)GO TO 5000
      VRE(I)=(2.*Y(I))/(DIV*WF)
      GO TO 5000
5001 VRE(3)=0.
5000 CONTINUE
      VRE(4)=-(VRE(7)+VRE(8)+VRE(9)+VRE(10)+(2.*(VRE(2)+VRE(6))))
      PS(4)=PSP
      DO 11 I=1,N
      IF(I.EQ.3)GO TO 1100
      ETA(I)=VRE(I)/VR(I,1,1)
      GO TO 11
1100 ETA(I)=1.
11  CONTINUE
      WRITE(6,300)
      WRITE(6,400)TS,RA,RGN
      WRITE(6,450)
      WRITE(6,451)
      DO 101 I=1,N

```

```

101 WRITE(6,460)I,PS(I),CS(I)
    WRITE(6,500)
    DO 102 I=1,N
    WRITE(6,610)I
    DO 102 K=1,10
102 WRITE(6,600)TG(K),CG(I,K)
    WRITE(6,620)
    DO 631 I=1,N
    WRITE(6,630)I,ETA(I),DE(I)
631 CONTINUE
    WRITE(6,2001)
    DO 2002 I=1,N
2002 WRITE(6,2003)VRE(I),VRTM(I)
1000 FORMAT(I2)
100  FORMAT(8F10.0)
200  FORMAT(5F10.0,I2)
300  FORMAT(1H1,10X,9HTEMP.SUP.,10X,15HRADIO PARTICULA,10X,13HRELACION
    *G/N2/9X,11(1H=),8X,17(1H=),8X,15(1H=)/)
400  FORMAT(12X,F5.1,16X,F7.5,17X,F7.5///)
450  FORMAT(9X,8HIND.H2=1,15X,12HIND.GLICOL=4,11X,13HIND.GLICXAL=9//4X,
    *13HIND.DIOXANO=2,17X,10HIND.AGUA=5,13X,12HIND.ACTDO=1C//9X,8HIND.N
    *2=3,11X,16HIND.DIETGLICOL=6//28X,16HIND.GLICCLALDO=7//32X,12HIND.E
    *TANOL=8///)
451  FORMAT(8X,6HINDICE,12X,9HP.PARCIAL,12X,9HCCNC.SUP./7X,8(1H=),10X,1
    *1(1H=),10X,11(1H=)/)
460  FORMAT(10X,I2,15X,F8.6,11X,F12.10/)
500  FORMAT(10X,4HIND.,10X,12HPERFIL TEMP.,10X,12HPERFIL CCNC./9X,5(1H=
    *),9X,14(1H=),8X,14(1H=)/)
610  FORMAT(10X,I2)
600  FORMAT(27X,F6.2,13X,F12.10)
1001 FORMAT(4F10.0)
620  FORMAT(80X,6HINDICE,5X,18HFACTOR EFECTIVIDAD,5X,14HCCEF.DIF.EFEC./
    *79X,8(1H=),3X,20(1H=),3X,16(1H=)/)
630  FORMAT(82X,I2,13X,F6.4,13X,G10.2)
2001 FORMAT(30X,19HVELOC.REACCION EXP.,6X,20HVELOC.REACCION TECN./29X,2
    *1(1H=),4X,22(1H=)/)
2003 FORMAT(32X,F14.12,13X,F14.12/)
    GO TO 99
10  STOP
    END

```